Über das metallische Calcium und seine Anwendung in der Gasanalyse.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Richard Brandt

aus **Halstenbek** (Holstein).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1915.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Paal und **Hantzsch.**

Leipzig, den 2. Juli 1915.

Der Procancellar.

Zimmern.

Dem Angedenken
meines lieben Vaters.

Mit der vorliegenden Arbeit habe ich im Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen begonnen. Die Anregung zum weiteren Ausbau derselben verdanke

Herrn Privatdozenten Dr. phil. A. Sieverts,

unter dessen Leitung die Arbeit im Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig fortgeführt und vollendet wurde. Ich möchte außer Herrn Dr. A. Sieverts noch insbesondere

Herrn Prof. Dr. phil. C. Paal

für die gütige Überlassung der Hilfsmittel des Instituts und das mir bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank abstatten.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Teil 7

Die Absorption von Stickstoff und Wasserstoff durch Calcium 7

I. Über die Absorption des Stickstoffs durch Calcium 9

1. Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur 10
2. Einfluß der Nitridschicht auf die Geschwindigkeit der Absorption 15
3. Struktur und Absorptionsfähigkeit des Calciums . . . 19
4. Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit vom Druck des Stickstoffs 24
5. Zum Mechanismus der Absorption 29

II. Über die Absorption des Wasserstoffs durch Calcium 32

1. Die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur und der strukturellen Beschaffenheit des Calciums 33
2. Die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit vom Druck des Wasserstoffs 36

III. Zum System Calciumnitrid-Wasserstoff 42

II. Teil

Methoden zur volumetrischen Bestimmung von Edelgasen

1. Apparat I. Beschreibung und Arbeitsweise 49
2. Apparat II 54
   a) Beschreibung 55
   b) Arbeitsweise 57
      α) Bei nicht reduzierenden Gasgemischen 57
      β) Bei reduzierenden Gasen 62
      γ) Bei Mineralien und Gesteinen 63

Zusammenfassung 66

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546828_0062

I. Teil.

Die Absorption von Stickstoff und Wasserstoff durch Calcium.

I.

Über die Absorption des Stickstoffs durch Calcium.

Einleitung.

Aus Arbeiten von Moissan[1], Guntz und Basset[2], Shukow[3], Arndt[4], Soddy[5], Dafert und Miklauz[6] war zu entnehmen, daß Calcium im Vergleich zu anderen N_2-bindenden Metallen in besonders hohem Grade Stickstoff zu absorbieren imstande ist, daß sich aber diese Eigenschaft an zwei Bedingungen knüpft: einmal an eine hinreichend hohe Temperatur und ferner an eine möglichst feine Verteilung dieses Metalls. Shukow hat als unterste Grenze für die erforderliche Temperatur 780—800° angegeben. Aber auch unterhalb dieser Temperatur konnte, wie von ihm und noch anderen Autoren beobachtet wurde, Calcium Stickstoff absorbieren. So berichteten Dafert und Miklauz, daß das im Vakuum durch Destillation erhaltene, fein verteilte Calcium bei 500° quantitativ in Nitrid überzuführen sei. Käufliches kompaktes Calcium bedeckte sich nach diesen Autoren nur oberflächlich mit Nitrid.

Als nun vom Verfasser gefunden wurde, daß auch kompaktes Calcium bei 400—500°, aber nicht bei 700° in Nitrid zu ver-

---

[1] Compt. Rend. **127**, 497 (1898); C.-B. 1898, I, 960; Bull. soc. chim. [3] **21**, 881; C.-B. 1899, II, 1093; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899).

[2] Compt. Rend. **140**, 863; C.-B. 1905, I, 1305.

[3] Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**, 457 (1908); C.-B. 1908, II, 484.

[4] Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 4733 (1904).

[5] Proc. Roy. Soc., London **78**, A, 429 (1907); C.-B. 1909, I, 235; ibid. 1906, II, 1747.

[6] Wiener Monatshefte **30**, 649 (1909); **34**, 1685 (1913).

wandeln war, ist der Prozeß der N_2-Absorption durch Calcium eingehender studiert worden. Das Ergebnis war dies, daß die Geschwindigkeit der Absorption abhängig ist:

1. von der Temperatur des Calciums,
2. von der Dicke der Nitridschicht,
3. von der strukturellen Beschaffenheit des Calciums und
4. vom Druck des Stickstoffs.

1. Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur.

In welcher Weise die Geschwindigkeit der N_2-Absorption durch Calcium von dessen Temperatur abhängt, hat Verfasser bereits in der „Ztschr. f. angew. Chemie“ **54** (1914), 424 kurz mitgeteilt. Hier möge die eingehendere Schilderung dieser Untersuchung folgen.

a) Verfahren.

Der in einem Glasgasometer aufgespeicherte, zuvor mit Permanganat, Pyrogallol, konzentrierter Schwefelsäure und Natronkalk gereinigte, zuweilen noch über glühendes Kupfer geleitete „Bomben-Stickstoff“ konnte in den kalibrierten Schenkel einer mit Niveaurohr versehenen Bürette

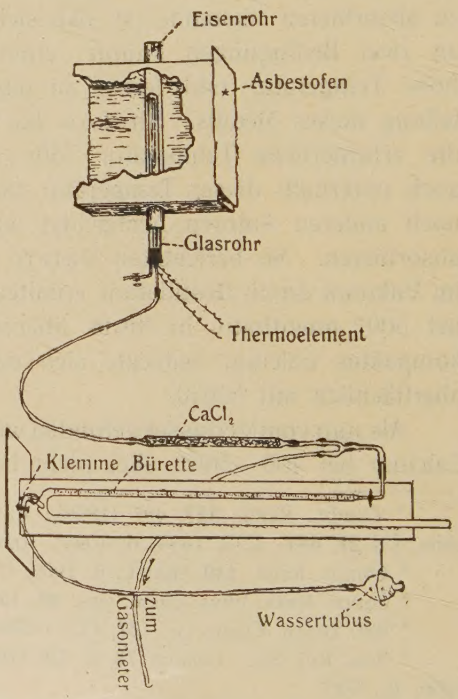


Fig. 1.

gefüllt und dort durch Wasser abgesperrt werden (vgl. Fig. 1). Mit dieser Bürette wurde die Absorptionsgeschwindigkeit in der Weise verfolgt, daß man mittels Steckuhr die Zeiten bestimmte, in denen ein gegebenes Volumen Stickstoff bei Atmosphärendruck absorbiert wurde. Die Bürette stand nämlich in Verbindung mit dem Calciummetall, zu dem der Stickstoff nach Passieren eines Chlorcalciumrohres gelangen konnte. Das Metall wurde in einseitig geschlossenem Glas- oder Porzellanrohr erhitzt, dessen offene Seite durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. In die drei Durchbohrungen gingen ein Einleitungs- und ein Ableitungsrohr für Stickstoff und ein Schutzrohr für ein Le Chatelier-Thermoelement.

Das Calcium wurde in vierkantigen Stücken aus einem größeren Block der Bitterfelder Elektrochemischen Werke herausgesägt. In ihrer Längsrichtung wurden diese bis zur Mitte mit einer Bohrung versehen, in die das Schutzrohr mit dem — mit Nickel, Antimon und Blei geeichten — Thermoelement hineinpaßte.

b) Ergebnis der Untersuchung.

Die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur wurde an Calciumstücken von ungefähr derselben Größe und Oberfläche näher untersucht. Es ergab sich, daß die Geschwindigkeit von Zimmertemperatur aufwärts meßbare Werte zuerst bei 300° erlangte. Oberhalb dieser Temperatur wuchs dieselbe dann stark an und erreichte bei etwa 440° ein Maximum. Nach einem fast ebenso steilen Abfall wie Anstieg wurde sie bei 660° wieder praktisch gleich Null und behielt diesen Wert bei bis ca. 810°, der Schmelztemperatur des Calciums. Beim flüssigen Calcium stieg die Geschwindigkeit von neuem zu größeren Werten empor, die oberhalb 900° den maximalen Wert von 440° noch bedeutend übertrafen.

Für die quantitativen Messungen der Geschwindigkeiten war natürlich eine hinreichende Konstanz der Größe der Absorptionsfläche und der Temperaturen erforderlich. Diese

Bedingungen konnten experimentell in Temperaturgebieten großer Absorptionsgeschwindigkeiten nicht erfüllt werden, weil während des Messens eine nicht unbedeutende Verkleinerung der Absorptionsfläche eintrat und die auftretende Bildungswärme des Calciumnitrids nicht schnell genug abgeleitet werden konnte. Hatte beispielsweise die Absorptionsgeschwindigkeit bei ca. 300° meßbare Werte erlangt, so arbeitete sie sich ohne äußere Wärmezufuhr schnell zu höheren Werten empor, indem durch die Bildungswärme des Nitrids das Metall immer höher erhitzt wurde. Es war jedoch dem Anwachsen der Absorptionsgeschwindigkeit durch die Temperatur von etwa 440° eine Grenze gesetzt, denn oberhalb derselben nahm die Geschwindigkeit wieder ab. Der an die Temperatur 440° geknüpfte maximale Geschwindigkeitswert wurde mit einem neuen Stück Calcium gemessen. Aus den oben angeführten Gründen konnte seine Bestimmung nicht mit Genauigkeit erfolgen. Abgesehen von der Größe der Absorptionsfläche, war dieser Wert natürlich abhängig von den Bedingungen für den Abfluß der freiwerdenden Bildungswärme des Nitrids.

Am zugänglichsten für die genaue Untersuchung war das Temperaturgebiet 440—800°. Hier waren die Verhältnisse andere. In diesem Gebiet nahm im Gegensatz zu den Temperaturen von 300—440° die Absorptionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur ab. Es ließ sich die Außentemperatur so regulieren, daß die Bildungswärme abfließen, und der Prozeß der Absorption für eine bestimmte Temperatur isotherm gehalten werden konnte. Man verfuhr nun zur Messung der Geschwindigkeiten so, daß man das Calcium in einer Stickstoffatmosphäre schnell auf 750—800° erhitzt, sodaß es sich hierbei nur oberflächlich mit Nitrid bedeckte. Hierauf erniedrigte man stufenweise die Temperatur und bestimmte jedesmal die zugehörige Absorptionsgeschwindigkeit. In dem Gebiet von 660—800° war auch nach stundenlangem Erhitzen keine Absorption zu beobachten. Von etwa 650° abwärts bis 600° ließ sich dagegen die Zeit für die Absorption von 0,5 ccm und von 600—550° diejenige für 1 ccm noch bequem ermitteln.

Von etwa 550° abwärts bis 470° wuchs die Absorptionsgeschwindigkeit so stark an, daß man die Zeit für die Absorption von 5 ccm bestimmen mußte.

Tabelle I.

Calciumstück = 3,1 g.

Temperatur	Anzahl ccm N_2	Zeit in Sekunden	Anzahl ccm pro 1 Sekunde
674°	0,0.	∞	0,0
664°	0,0	∞	0,0
653°	0,5	222	0,002
633°	0,5	120	0,004
594°	1,0	105	0,010
566°	1,0	43	0,024
542°	1,0	15	0,067
531°	5,0	53	0,094
503°	5,0	43	0,118
485°	5,0	37	0,135
440°	5,0	24	0,24

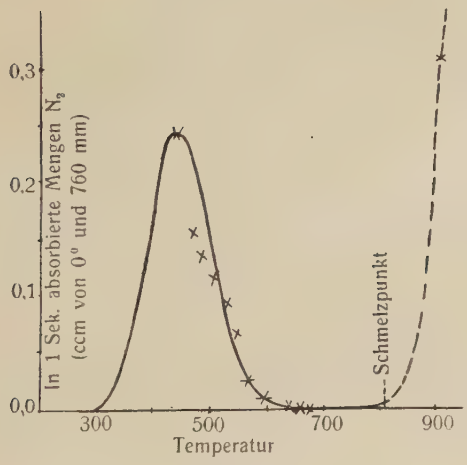


Fig. 2.

In der vorstehenden Tabelle I finden sich die quantitativen Messungen zusammengestellt. Eine graphische Veranschaulichung der Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur wurde in Fig. 2 vorgenommen. Als Abszissen wurden die Temperaturen, als Ordinaten

die in einer Sekunde absorbierte Anzahl Kubikzentimeter Stickstoff abgetragen.

Die gestrichelte Kurvenlinie zwischen 800—950° soll das rasche Anwachsen der Absorptionsgeschwindigkeit jenseits des Schmelzpunktes andeuten. Ein neues Calciumstück von derselben Größe wie früher (3,1 g) wurde wieder schnell über das Gebiet 300—650° erhitzt. Beim Erreichen der Schmelztemperatur setzte dann die Absorption zum zweiten Male ein, nahm mit steigender Temperatur, ähnlich wie oberhalb 300°, größere Geschwindigkeitswerte an, die bei etwa 900° den bei 440° gemessenen maximalen Geschwindigkeitswert noch bedeutend übertrafen. Streng genommen hätte natürlich der bei 810° ansetzende Kurvenast aus der Fig. 2 fortbleiben müssen, denn diese Werte sind mit den an festem Calcium gemessenen nicht vergleichbar, da Zustand und Oberfläche des Metalls völlig andere geworden waren.

Das Bild der Fig. 2 zeigt, daß kompaktes Calcium außer bei Temperaturen über 810° besonders schnell bei 440° in Nitrid zu verwandeln ist. An Hand einiger Zahlen sei nun gezeigt, daß es bei dieser Temperatur auch quantitativ in diesen Körper überzuführen war. Es erschien dies nicht ohne Interesse, da eine Reindarstellung des Calciumnitrids mit kompaktem Calcium bisher erfolglos versucht worden war[1].

Nach einer volumetrischen Bestimmung absorbierte ein Stück Calcium von 2,1870 g Gewicht 433 ccm Stickstoff und zwar abgelesen bei 10°, 758 mm Barometerdruck und in feuchtem Zustande. Auf 0°, 760 mm und Trockenheit reduziert, ergab dies ein Volumen von 406,7 ccm und eine Menge von 0,5086 g, was 23,1 Gewichtsprozent aufgenommenem Stickstoff entsprach. — Gewichtsmäßig festgestellt, absorbierte ein Stück Calcium von 3,6718 g im Ganzen 0,8443 g Stickstoff, was 22,9 Gewichtsprozent entsprach. Nach der Formel für Calciumnitrid, Ca_3N_2, sollte Calcium theoretisch 23,3 Gewichtsprozent Stickstoff absorbiert haben. Darnach enthielten die erhaltenen

[1] Vgl. hierzu Dafert und Miklauz (l. c.).

Produkte 99,83% bezw. 98,9% Nitrid, sodaß man es also mit einer vorzüglich verlaufenen Reindarstellung dieses Körpers zu tun hatte.

Zu erwähnen ist jedoch, daß nicht sehr selten im kompakten Calcium Hohlräume vorhanden sind, die gefüllt waren mit einer weißen, lockeren Masse[1]. Dieser Umstand kann natürlich die obige Reingewinnung verhindern.

2. Einfluß der Nitridschicht auf die Geschwindigkeit der Absorption.

Eine in Fig. 2 nicht zum Ausdruck gebrachte Eigentümlichkeit der Absorptionsgeschwindigkeit war es, daß sie sich nicht augenblicklich, sondern erst allmählich auf einen bestimmten Geschwindigkeitswert einstellte. Erhitzte man z. B. ein Stück Calcium von 450°, also einer Temperatur mit großer Absorptionsgeschwindigkeit, schnell auf etwa 700°, so wurde die Geschwindigkeit nicht sofort bei Erreichung dieser Temperatur gleich Null, sondern näherte sich erst nach einiger Zeit diesem Werte. Auch war die untere Temperaturgrenze meßbarer Absorptionsgeschwindigkeit bei ein und demselben Stück Calcium nicht unter allen Bedingungen die gleiche. Beispielsweise begann ein Stück Calcium bei erstmaligem Erhitzen, also in dem Falle, wo es eine metallische Oberfläche besaß, Stickstoff mit meßbarer Geschwindigkeit bei 310° zu absorbieren, während nach oberflächlicher Bedeckung mit Nitrid schon bei 290° und darunter eine Gasaufnahme eintrat. Diese merkwürdigen Erscheinungen legten es nahe, die Geschwindigkeit der Absorption auch in Bezug auf ihre Abhängigkeit von der Dicke der Nitridschicht zu untersuchen.

a) Verfahren.

Da die Nitridschicht begünstigend auf das Einsetzen der Absorption unterhalb 300° gewirkt hatte, stand zu erwarten, daß dieselbe auch oberhalb dieser Temperatur bis hinauf zu

[1] Vgl. hierzu Arndt (l. c.).

440° einen verstärkenden Einfluß auf die Geschwindigkeit ausüben würde. Andererseits schien es nicht ausgeschlossen, daß dann auch der Abfall der Absorptionsgeschwindigkeit oberhalb 440° und der völlige Stillstand der Absorption von 660—810° durch eine spezifische Wirkung der Nitridschicht verursacht wurde. Man erhitzte daher blank gefeilte Calciumstücke im Vakuum auf 440° und 700°, um das Verhalten gegen Stickstoff ohne vorherige Bedeckung mit Nitrid und den weiteren Einfluß der Nitridschicht auf die Absorptionsgeschwindigkeit bei diesen Temperaturen kennen zu lernen.

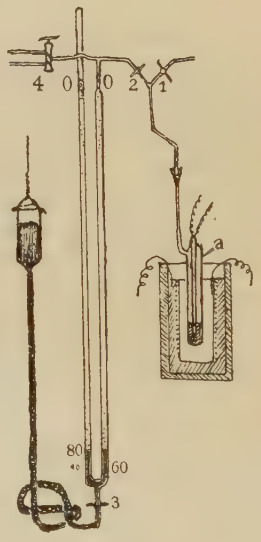


Fig. 3.

Die hierzu benutzte Apparatur war im Prinzip dieselbe, wie sie bereits von A. Sieverts[1] verwendet wurde. Die Abbildung der Fig. 3 möge zur Veranschaulichung derselben dienen. — Das Calcium wurde in dem aus schwer schmelzbarem Glase bestehenden Gefäß a im elektrischen Widerstandsofen erhitzt. Mit diesem Gefäß war oben ein Schutzrohr für ein Le Chatelier-Thermoelement verschmolzen. Das untere Ende dieser Röhre, das die Lötstelle enthielt, befand sich wie früher (vgl. S. 11) in dem mit einer Bohrung versehenen Calciumstück. Durch den Hahn 1 stand das Gefäß a in Verbindung mit einer Töplerschen-Quecksilberluftpumpe, durch Hahn 2 dagegen ließ sich eine Verbindung mit der ca. 1 m hohen Bürette herstellen, die durch den Zweiweghahn 4 mit Stickstoff gefüllt werden konnte. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber, dessen Zu- und Abfluß

[1] Vgl. hierzu Ztschr. f. physik. Chemie **88**, 455 (1914).

zum Niveaugefäß durch Hahn 3 geregelt werden konnte. Der linke, mit der Atmosphäre in Verbindung stehende Bürettenschenkel war mit einer Millimeterskala versehen. Mittels einer Visiervorrichtung ließ sich an dieser Skala der Niveauunterschied des Quecksilbers im rechten und linken Schenkel ablesen, und die Bürette konnte zu gleicher Zeit als Manometer dienen.

Erwähnt sei noch, daß der Stickstoff nicht mehr wie früher der Bombe entnommen, sondern nach dem Verfahren von v. Knorre, Chemische Industrie **25**, 531 (1913), hergestellt wurde. Vor dem Einfüllen in die Bürette hatte er über glühendes Kupfer, Ätzkali und Phosphorpentoxyd zu strömen. Während der Absorption wurde das Gas durch geeignetes Heben des Hubgefäßes auf Atmosphärendruck gehalten.

b) Ergebnis der Untersuchung.

Es ergab sich, daß bei Temperaturen von 640—800° die Absorptionsgeschwindigkeit erst nach der Bedeckung des Calciums mit Nitrid praktisch gleich Null wurde. Ein im Vakuum auf 700° erhitztes Stück Calcium von 3,128 g Gewicht absorbierte beispielsweise bei dieser Temperatur ca. 50 ccm Stickstoff. Im Anfang war die Geschwindigkeit am größten und näherte sich dann allmählich dem Nullwert. Beim Lavieren in dem Temperaturgebiet 650° bis ca. 800° blieb die Geschwindigkeit praktisch gleich Null, während sie im Gebiet 300—650°, und zwar wie früher mit einem Maximum bei etwa 440° beträchtliche Werte annahm. Die entstandene Nitridschicht vermochte also nur bei 650—800°, nicht bei 300—650°, das Calcium vor der Einwirkung des Stickstoffs zu schützen. Im Gebiet 300—650° wurde vielmehr die Geschwindigkeit mit stärker werdender Nitridschicht eine höhere, trotzdem die Menge des Calciums abnahm und die Absorptionsfläche sich vermutlich verkleinerte. Bei einem Stück Calcium von 2,7568 g Gewicht, das im Vakuum auf 440° erhitzt wurde, wuchs die Geschwindigkeit an bis zur Überführung von etwa 50 % der ursprünglichen Calcium-

menge in Nitrid. Diesen Höchstwert behielt die Geschwindigkeit bei, bis etwa 90 % Calcium in Nitrid verwandelt waren. Erst bei der Aufzehrung der letzten 10 % fiel sie dann steil ab. Dieses Ergebnis findet sich in Fig. 4 graphisch veranschaulicht. Die jeweilig in Nitrid verwandelte Calciummenge, in Prozenten der ursprünglichen ausgedrückt, wurden als Abszissen, und die zugehörige Absorptionsgeschwindigkeit, d. i. die Anzahl Kubikzentimeter Stickstoff in 1 Sekunde, als Ordinaten abgetragen.

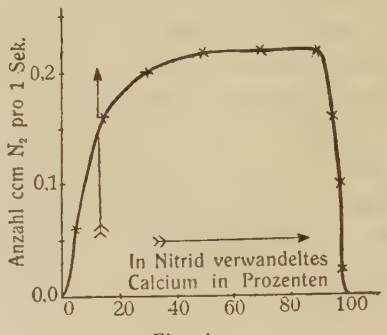


Fig. 4.

Die der graphischen Wiedergabe des Versuchsergebnisses zugrunde liegenden Messungen finden sich in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Temperatur des Calciums = 440° (±10°).

a: ccm N_2 (15°, 750 mm)	b: Zeit in Sekunden	c: Umgewandeltes Calcium in %	d: Anzahl ccm N_2 pro 1 Sekunde
25— 30	83	5	0,06
75— 80	63	15	0,16
160—170	50	30	0,20
260—270	45	50	0,22
375—385	45	70	0,22
485—495	45	90	0,22
515—520	32	95	0,16
532—537	50	98	0,10
538—540	40	99	0,05

Dem Gewicht von 2,7568 g entsprechend absorbierte das würfelartig zugefeilte Calciumstück insgesamt 545 ccm Stickstoff von 15°, 750 mm. Während der Absorption dieser Menge wurden in bestimmten Abständen Geschwindigkeitsmessungen vorgenommen. In Spalte a der Tabelle II finden sich nun diese Etappen verzeichnet, während die Spalte b die zur Überwindung derselben erforderlichen Zeiten in Sekunden enthält. Die bei jeder Geschwindigkeitsmessung im Mittel in Nitrid verwandelte Menge Calcium wurde aus der Spalte a berechnet und findet sich, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglichen Calciummenge, in Spalte c. Endlich sind noch in Spalte d der Tabelle die Geschwindigkeitswerte selbst, d. i. die Anzahl der in 1 Sekunde absorbierten Kubikzentimeter Stickstoff von 15°, 750 mm, zusammengestellt worden.

3. Struktur und Absorptionsgeschwindigkeit des Calciums.

Im Gange der vorstehenden Untersuchungen wurde bei einigen Stücken des vorrätigen Handelscalciums völlige Inaktivität oder sehr geringe Aktivität gegen Stickstoff im festen Aggregatzustande beobachtet. Nach einigem Suchen nach der Ursache dieser Erscheinung wurde festgestellt, daß die Absorptionsfähigkeit des Calciummetalls, speziell im Temperaturgebiet 300—650°, stark abhängig ist von dessen struktureller Beschaffenheit. Als allgemeine Regel ergab sich, daß die Absorptionsfähigkeit des Calciums eine um so größere ist, je grobkörniger seine Struktur ist, und daß die Struktur des Metalls und des daraus hergestellten Nitrids äußerlich übereinstimmen.

Durch einen geeigneten Schmelz- und Abkühlungsprozeß wurde Calciummetall mit verschiedenen Strukturen hergestellt und auf Absorptionsfähigkeit untersucht. Man schmolz das in eine zylindrische Form gedrehte Metall unter einer fest gestampften Calciumoxyddecke in einseitig zugeschweißten

Eisenröhren (Wandstärke: 0,5 mm, Durchmesser 20 mm) und ließ entweder allmählich erstarren oder schreckte das Eisenrohr im Wasserbade ab.

Im Falle des langsamen Abkühlens erhielt man einen Calciumregulus, von dem herausgesägte Stücke eine besonders hervorragende Absorptionsfähigkeit besaßen. Im Gegensatz zu den Calciumsorten des Handels, die bei den vorherigen Untersuchungen benutzt worden sind, war die Absorptionsfähigkeit dieses Calciums nicht allein an das Temperaturgebiet 300—650° geknüpft, sondern dieselbe blieb sowohl bei höheren, wie tieferen Temperaturen erhalten. Das dabei entstehende Nitrid zeigte auf der leicht herstellbaren Bruchfläche eine grobkristallinische Struktur und war von brauner bis schwarzer Farbe. Durch geeignetes Biegen und Brechen ließ sich auch eine Bruchfläche von diesem besonders aktiven Calcium selbst herstellen, und es zeigte sich beim Vergleich dieser Bruchfläche, auf der die einzelnen Kristallite sehr deutlich hervortraten und eine rötliche Anlauffarbe besaßen, mit der des betreffenden Nitrids, daß die Kristallite in Form und Größe vollkommen übereinstimmten.

Ließ man jedoch das flüssige Calcium nicht langsam erstarren, sondern schreckte in den eisernen Schmelzröhren im Wasserbade ab, so wurde die Struktur und damit auch die Absorptionsfähigkeit eine andere. Es kam jedoch noch darauf an, von welcher Temperatur ab man das Abschrecken vornahm. Erfolgte es von 1000—1100°, also von einer weit über dem Schmelzpunkt des Calciums gelegenen Temperatur, so erhielt man im unteren Teile des Schmelzrohrs einen sehr brüchigen Regulus[1]. An den Seiten und oben war er bedeckt mit in rötlicher Anlauffarbe glänzenden Kristallen, die nicht so groß waren wie die des langsam abgekühlten Calciums. Dementsprechend war die Absorptionsfähigkeit dieses Calciums eine geringere. Die Strukturen des Metalls und des aus ihm

[1] Ein Teil des Calciums destillierte bei der hohen Temperatur fort und schützte zusammen mit der Oxyddecke den im untersten Rohrende befindlichen Regulus vor dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft.

Photographien der Bruchflächen von Calcium und Calciumnitrid
in 7,4facher Vergrößerung.

Bild 1. Langsam abgekühltes Calcium mit großer Absorptionsfähigkeit.

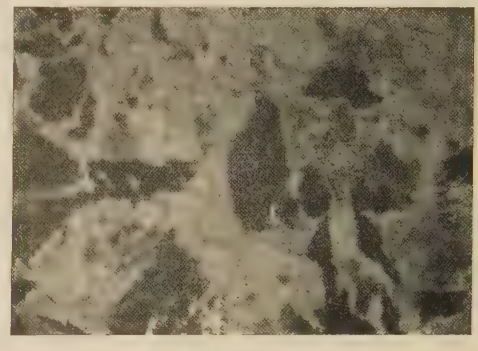


Bild 2.
Nitrid des langsam abgekühlten Calciums.

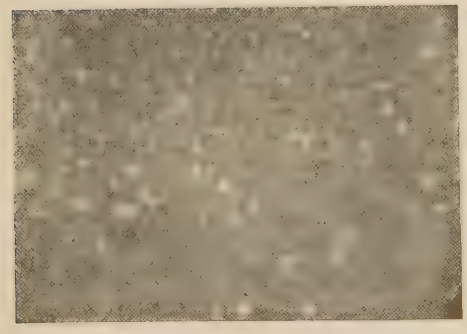


Bild 3. Von 1000° abgeschrecktes Calcium von mittlerer Absorptionsfähigkeit.

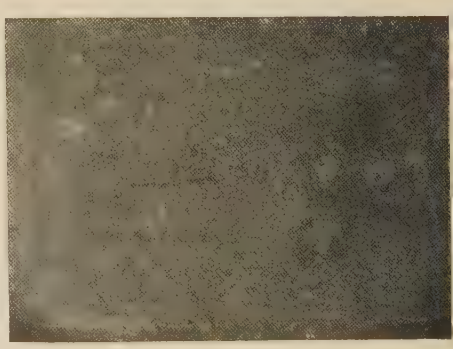


Bild 4. Nitrid des von 1000° abgeschreckte Calciums.

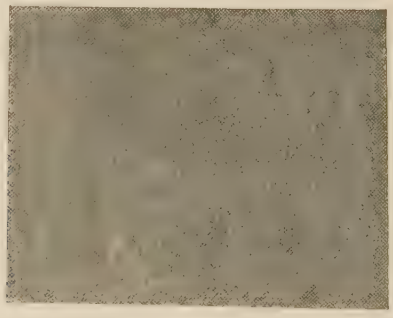


Bild 5. Nitrid des von 840° abgeschreckten Calciums mit sehr geringer Absorptionsfähigkeit.

hergestellten Nitrids, die wieder auf der Bruchfläche miteinander zu vergleichen waren, hatten auch diesmal dasselbe Aussehen.

Während dieses von etwa 1000° abgeschreckte Metall immer noch eine erhebliche Absorptionsfähigkeit besaß, hatte es dieselbe aber vollkommen oder fast vollkommen eingebüßt, wenn das Abschrecken von einer Temperatur dicht oberhalb des Schmelzpunktes, etwa von 840°, vorgenommen wurde. Das aus dem so behandelten Calcium gewonnene Nitrid — soweit überhaupt herstellbar — zeigte auf der Bruchfläche eine äußerst feinkörnige Struktur und besaß eine matte samtschwarze Farbe. Ob diese Struktur des Nitrids mit der des Metalls auch in diesem Falle übereinstimmte, ließ sich nicht feststellen, da von letzterem keine Bruchfläche herzustellen war. Denn das jetzt vorliegende Calcium besaß ganz andere mechanische Eigenschaften. Es ließ sich hämmern und biegen und war durchaus nicht mehr brüchig. Die Struktur des Metalls stimmte wahrscheinlich auch in diesem Falle mit der Struktur des aus ihm hergestellten Nitrids überein und mußte also von feinkörniger Art sein, was wohl auch seine mechanischen Eigenschaften verursachen mag.

In den nebenstehenden Abbildungen sind die Strukturen des Calciums und des Nitrids wiedergegeben, und zwar sind die Bruchflächen in 7,4facher Vergrößerung photographiert worden.

In Bild 1 sieht man das langsam abgekühlte Calcium, in Bild 2 das zugehörige Nitrid. Die besonders großen Kristalle sind in beiden Fällen noch deutlich zu sehen. Wegen der schnell stattfindenden Zersetzung infolge der Feuchtigkeit der Luft sind diese in weißes Oxyd eingebettet. — Bild 3 läßt die Struktur des von 1000° abgeschreckten Calciums, Bild 4 das zugehörige Nitrid erkennen. Die Kristallite sind bedeutend kleiner als bei 1 und 2. — Bild 5 endlich führt noch die Struktur des von 840° abgeschreckten Calciums vor Augen, das als das feinkörnigste von allen auch die geringste Absorptionsfähigkeit besaß.

Die auffallende Ähnlichkeit der Strukturen des Metalls und des zugehörigen Nitrids wies darauf hin, daß das Nitrid seine Struktur wohl vom Metall her übernommen hatte, daß also Pseudomorphosen von Calciumnitrid nach Calcium vorlagen. Um dies weiter zu bestätigen, wurde eine frisch hergestellte Bruchfläche eines aktiven Calciumstücks in einer N_2-Atmosphäre erhitzt und in Nitrid übergeführt. Trotz dieser Verwandlung in Nitrid blieben die Form der Kristalle auf der Bruchfläche, der Glanz ihrer Flächen und die scharfen Kanten vollkommen erhalten. Im übrigen waren aber die physikalischen Eigenschaften der Kristalle andere geworden. Die Farbe des Metalls war in die braune bis schwarze des Nitrids übergegangen. Die Nitridkristalle ließen sich ohne Mühe in der Reibschale pulverisieren und waren porös. Beim Zusammenbringen mit durch Chlorcalcium getrocknetem Petroleum wurden nicht unbeträchtliche Mengen dieses Stoffes von ihnen verschluckt und beim Erhitzen wieder abgegeben.

Zur Übersicht seien die Eigenschaften der verschiedenen Calciumsorten in nachstehender Tabelle III nochmals zusammengefaßt. Hinzugefügt sind Angaben über das Calcium des Handels und sein Nitrid.

Tabelle III.

	Calcium				Nitrid		
	Herstellungsart	Bruchfestigkeit	Struktur	Absorptionsfähigkeit	Struktur	Farbe	Pulverisierbar
1.	langsam abgekühlt	gering	grobkörnig	sehr beträchtlich	grobkörnig	durchweg braun	sehr leicht
2.	von 1000° abgeschreckt	sehr gering	mittlere Korngröße	groß	mittlere Korngröße	braun bis schwarz	leicht
3.	von 840° abgeschreckt	groß	feinkörnig (?)	sehr gering	feinkörnig	samtschwarz	etwas schwerer
4.	Handelsprodukt (elektrolyt.)	durchweg groß	verschieden (?)	verschieden	verschieden	braun und schwarz	durchweg leicht

Da sich also das Handelscalcium sehr verschieden artig gegen Stickstoff verhält, erscheinen nunmehr die Angaben von Soddy und Shukow[1] erklärlich, daß Calcium erst oberhalb seines Schmelzpunkts (800°) Stickstoff mit nennenswerter Geschwindigkeit zu absorbieren imstande wäre, ebenso die Mitteilungen von Dafert und Miklauz[1], käufliches Calcium könne auch als Späne nicht annähernd quantitativ in Nitrid übergeführt werden. Diese Forscher hatten offenbar käufliches Calcium in Händen, das eine sehr geringe oder überhaupt keine Absorptionsfähigkeit im festen Zustande besaß, also von sehr feinkörniger Struktur war. Wie wir uns noch durch einen Versuch überzeugten, blieb vollkommen inaktives Calcium des Handels im festen Zustande auch dann noch inert gegen Stickstoff, wenn man es nicht kompakt, sondern als feine Späne auf die richtigen Temperaturen erhitzte. Andererseits erreichte man bei aktivem Calcium mit einer mechanischen Zerkleinerung des Metalls durchaus keine Verstärkung, sondern vielmehr eine Schwächung der Absorptionsfähigkeit. Beispielsweise zeigten Bohrspäne von hochgradig aktivem Calcium — trotz der großen Oberfläche — nur sehr geringe Aktivität gegen Stickstoff bei Temperaturen unterhalb 810°, u. a. auch im Gebiet 300—650°. Etwa 0,5 g solcher Späne ließen sich bei 400—500° erst durch zweitägiges Erhitzen quantitativ in Nitrid überführen, während nach früheren Beobachtungen dieselbe Menge, aber in kompaktem Zustande, sicherlich in 2—3 Stunden in diesem Körper zu verwandeln war.

Drehspäne desselben Metalls zeigten dagegen noch eine mehr oder weniger große Aktivität — was sich zwanglos dadurch erklären läßt, daß bei der Herstellung der letzteren eine nicht so durchgreifende Veränderung der Metallstruktur bewirkt wird.

---

[1] Vgl. die auf S. 9 zitierten Arbeiten dieser Autoren.

4. Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit vom Druck des Stickstoffs.

Es wurde fernerhin untersucht, wie unter sonst gegebenen Bedingungen die Geschwindigkeit der Absorption abhängig ist vom Druck des Stickstoffs oder, mit anderen Worten, von dessen Dichte oder Konzentration.

a) Verfahren.

Zu dieser Untersuchung wurde im wesentlichen die in Fig. 3 S. 16 abgebildete Anordnung benutzt. Das untersuchte Druckgebiet erstreckte sich etwa vom Atmosphärendruck bis herab zu 0 mm.

Das Gefäß a, in dem sich wieder das Calciumstück (von etwa 4—5 g Gewicht) befand, wurde bis zu den Hähnen 1 und 2 evakuiert und auf eine konstante Temperatur erhitzt, in den weiter unten geschilderten Versuchen beispielsweise auf 440° und 530°. Dann ließ man durch die Hähne 2 und 4 Stickstoff zuströmen und drehte erst dann den Hahn 4 ab, nachdem die Bürette bis zur unteren Marke 60 ccm gefüllt und sich das Calcium oberflächlich mit Nitrid bedeckt hatte. Infolge der fortschreitenden Absorption stieg natürlich jetzt das Quecksilber im rechten Schenkel empor, während es im linken Schenkel und in dem Niveaugefäß entsprechend der angesogenen Menge etwas fiel. Man las nun in bestimmten Zeitabständen (jede 45. Sekunde) die Höhe des Quecksilbermeniskus an der Kubikzentimeterskala des rechten Schenkels ab, ermittelte aus den abgelesenen Marken mittels der Millimeterskala des linken Schenkels die Höhenunterschiede der Quecksilbersäulen in den beiden Schenkeln und erhielt durch Subtraktion derselben von dem herrschenden Atmosphärendruck den Druck des Stickstoffs in der Bürette und dem Absorptionsgefäß a. Die jeweilig vorhandenen Stickstoffmengen selbst konnten indessen aus den abgelesenen Volumenmarken nicht ohne weiteres berechnet werden, da die Teile des Apparats, in denen sie sich befanden, eine verschiedene Temperatur besaßen. Insbesondere im Gefäß a

herrschte ein starkes Temperaturgefälle, während die Temperatur der Bürette die während des ganzen Versuchs annähernd konstante Temperatur des Wassermantels (in der Fig. 3 nicht mit gezeichnet) besaß. Man mußte mit der Bürette daher nach vollkommener Überführung des Calciums in Nitrid ermitteln, wieviel Kubikzentimeter Stickstoff von der bekannten Temperatur des Wassermantels und einem gegebenen Druck (z. B. Atmosphärendruck) die Teile des Apparats von der Nullmarke der Bürette an einschließlich des Gefäßes a bei Versuchstemperatur zu fassen vermochte. Dies geschah so, daß man zunächst das Volumen v' von der Nullmarke bis zu den Hähnen 2 und 4 in bekannter Weise[1] bestimmte. Dann wurde das Gefäß a evakuiert und bei Versuchstemperatur mit Stickstoff gefüllt, wobei das Bürettenvolumen vor und nach der Füllung unter demselben Druck (am einfachsten Atmosphärendruck) abgelesen wurde. Dieses von dem Absorptionsgefäß a aufgenommene Volumen v'' muß — konstante Temperatur des Gefäß a und des Wassermantels vorausgesetzt — für alle sich ergebenden Drucke des Stickstoffs dasselbe bleiben. Wurde daher bei einer Geschwindigkeitsmessung an der Teilung der Bürette das Gasvolumen v_b abgelesen, so erhielt man das Gesamtvolumen des Stickstoffs V, bezogen auf die Temperatur t_0 der Bürette, aus der Gleichung: $V = v_b + v_0$, wenn $v_0 = v' + v''$ ist. Der Ausdruck für das auf Normalbedingungen reduzierte Gasvolumen lautet dann:

$$\frac{V \cdot p \cdot 273}{760 \cdot (273 + t_0)},$$

wenn p den Versuchsdruck bezeichnet.

Aus den Differenzen der zu jedem abgelesenen Druck p und Volumen v_b berechneten Gasmengen (ccm von 0°, 760 mm) erhielt man dann durch Divison mit der Zeit (45 Sekunden) Werte für die Absorptionsgeschwindigkeit, die annähernd dem mittleren Druck zwischen zwei aufeinander folgenden Ablesungen entsprachen.

[1] Vgl. Sieverts und Hagenacker, Ztschr. physik. Chemie **68**, 122 (1909).

b) Ergebnis der Untersuchung.

Bezeichnet man mit $\frac{dx}{dt}$ die Absorptionsgeschwindigkeit (x = Anzahl ccm N_2 von 0^0, 760 mm) und mit p den Druck des Stickstoffs in mm Hg, so ergab sich für die Abhängigkeit dieser beiden Faktoren die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot p^n.$$

Für den Exponenten n wurde, wie noch weiter unten auseinandergesetzt wird, der Wert 1,31 ermittelt, sodaß die speziellere Form dieser Gleichung lautet:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot p^{1,31}.$$

In dieser bedeutet K eine Konstante, deren Wert abhängt 1. von der Temperatur des Calciums, 2. von der Größe der Absorptionsfläche, 3. von der Dicke der Nitridschicht und 4. von der strukturellen Beschaffenheit des Calciums. Obige für das Druckgebiet 0—750 mm empirisch ermittelte Gleichung gilt also nur bei Konstanz dieser 4 Faktoren, eine Bedingung, die naturgemäß experimentell nicht vollkommen erfüllt werden konnte. Die erhaltenen Werte für die Geschwindigkeiten und Drucke für die beiden Temperaturen 440^0 und 530^0 finden sich weiter unten in Tabelle IV zusammengestellt. Im ersten Falle wurde ein Calcium von mittlerer, im zweiten Falle ein solches von sehr beträchtlicher Absorptionsfähigkeit benutzt. Für beide Versuche wurden so große Calciumstücke (von etwa 4—5 g Gewicht) genommen, daß sich während der Messungen die Absorptionsfläche und die Calciummenge, sowie die Dicke der Nitridschicht nicht wesentlich veränderten. Als wesentlicher Faktor für die Geschwindigkeit der Absorption kam nur der Druck des Stickstoffs in Frage. Die Außentemperatur wurde nach Möglichkeit konstant gehalten. Bei dem stark exothermen Charakter der Reaktion war eine völlige Temperaturkonstanz an der Absorptionsfläche nicht gewährleistet. Bei Beginn des Versuchs, also bei großer Absorptionsgeschwindigkeit, war diese Temperatur natürlich eine höhere als zum Schluß desselben, wo die Geschwindigkeit zu sehr

kleinen Werten herabgesunken, und die in der Zeiteinheit freiwerdende Wärmemenge sehr klein geworden war. Die während der beiden Versuche herrschenden Außentemperaturen waren im Mittel etwa 440° und 530° und schwankten um ca. 10° nach oben und unten. Aber trotz dieses Umstandes lassen die in Fig. 5 nach Tabelle IV gezeichneten Kurven, die die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Druck des Stickstoffs bei diesen Temperaturen veranschaulichen, einen recht regelmäßigen Verlauf der Absorption erkennen.

Tabelle IV.

Versuch 1.

Barometerstand $B = 758$ mm; Bürettentemperatur $t_0 = 22°$; Temperatur des Calciums $T = 440° (\pm 10°)$; $v_0 = 12{,}1$ ccm.

Z Zeit	V abgelesene ccm-Marke $+ v_0$	P Druck des Stickstoffs	M $\frac{V \cdot P \cdot 273}{760\,(273 + t_0)}$	m Differenz. von M	m/45 Sek. Anzahl ccm N_2 pro 1 Sek.	p mittl. Druck d. Stickst.	$K \cdot 10^4 = \frac{m/45}{p^{1,31}}$
0′ 0″	61,5	696	52,1				
				7,2	0,160	667	0,32
0′ 45″	57,9	637	44,9				
				6,4	0,142	610	0,32
1′ 30″	54,4	582	38,5				
				5,3	0,118	557	0,31
2′ 15″	51,2	532	33,2				
				5,0	0,111	507	0,32
3′ 0″	48,1	481	28,2				
				4,3	0,0956	458	0,31
usf.	45,15	434	23,9				
				3,5	0,0778	414	0,31
	42,60	393	20,4				
				3,3	0,0733	372	0,33
	40,00	351	17,1				
				2,8	0,0622	332	0,32
	37,60	313	14,3				
				2,3	0,0511	296	0,32
	35,40	278	12,0				
				2,1	0,0467	262	0,32
	33,35	245	9,9				
				1,7	0,0375	230	0,30
	31,50	215	8,2				
				1,4	0,0311	202	0,30
	29,80	188	6,8				
				1,3	0,0289	175	0,33
	28,10	161	5,5				
				1,1	0,0244	149	0,36
	26,65	137	4,4				
				0,8	0,0178	127	0,32
	25,30	116	3,6				
				0,7	0,0156	107	0,34
	24,15	97	2,9				
				0,5	0,0111	89	0,32
	23,10	81	2,3				
				0,4	0,0091	75	0,32
14′ 15″	22,40	69	1,9				

Versuch 2.

Barometerstand $B = 751$ mm; Bürettentemperatur $t_0 = 27^0$; Temperatur des Calciums $T = 530^0$ ($\pm 10^0$); $v_0 = 12{,}4$ ccm.

Z Zeit	V abgelesene ccm-Marke $+ v_0$	P Druck des Stickstoffs	M $\frac{V \cdot P \cdot 273}{760\,(273 + t_0)}$	m Differenz von M	m/45 Sek. Anzahl ccm N_2 pro 1 Sek.	p mittl. Druck d. Stickst.	$K \cdot 10^4 = \frac{m/45}{p^{1,31}}$
0′ 0″	58,6	719	50,4	15,6	0,374	647	0,72
0′ 45″	50,6	575	34,8	11,3	0,251	517	0,70
1′ 30″	42,8	458	23,5	7,8	0,174	408	0,67
usf.	36,5	358	15,7	5,2	0,116	318	0,61
	31,5	278	10,5	3,6	0,080	244	0,60
	27,3	210	6,9	2,3	0,051	185	0,55
	24,1	159	4,6	1,7	0,038	137	0,60
	21,3	114	2,9	1,3	0,029	93	0,77
	18,6	71	1,6	0,5	0,011	60	0,52
	17,2	49	1,1	0,46	0,010	41	0,77
	16,2	33	0,64	0,17	0,004	29	0,49
	15,7	25	0,47	0,06	0,001	23	—
9′ 45″	15,5	22	0,41				

Setzt man zunächst für diese empirisch erhaltenen Kurvenlinien die Gleichung an:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot p^n,$$

logarithmiert dieselbe und zeichnet die Werte von $\log \frac{dx}{dt}$ und $\log p$ im rechtwinkligen Koordinatensystem ein, so erhält man aus den zusammengehörigen Werten Punkte, die mit großer Annäherung auf gerade Linien zu liegen kommen. Bestimmt man dann aus je zwei Punkten bei jeder der beiden interpolierten Geraden n nach der Formel:

$$n = \frac{\log \left(\frac{dx}{dt}\right)_1 - \log \left(\frac{dx}{dt}\right)_2}{\log p_1 - \log p_2},$$

so erhält man in dem einen Falle (Versuch 1) den Wert 1,31 und in dem anderen Falle (Versuch 2) den Wert 1,315, also beide Male annähernd der Wert 1,31 für den Exponenten n.

Berechnet man noch aus je einem Koordinaten-Wertepaar der beiden Geraden die Konstanten K für diese beiden Kurvenlinien nach der Formel:

$$\log K = \log \frac{dx}{dt} - 1{,}31 \cdot \log p,$$

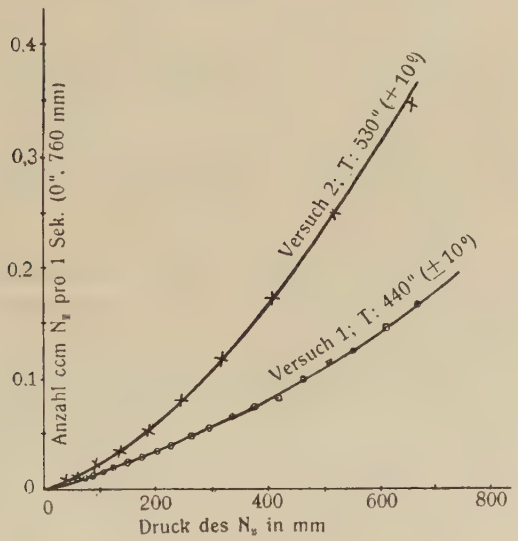


Fig. 5.

so ergeben sich schließlich für die beiden Kurven der Fig. 5 die Gleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = 0{,}0000317 \cdot p^{1{,}31} \quad \text{(Versuch 1)}$$

und

$$\frac{dx}{dt} = 0{,}0000619 \cdot p^{1{,}31} \quad \text{(Versuch 2).}$$

5. Zum Mechanismus der N_2-Absorption durch Calcium.

Gelegentlich einer Untersuchung über die „chemische Aufzehrung von Stickstoff in einer Wolframlampe“ äußerte sich J. Langmuir[1] über den Mechanismus der N_2-Absorption durch Calcium folgendermaßen:

[1] Ztschr. f. anorg. Chemie **85**, 276 (1914).

„Soddy[1] hat gefunden, daß Calciumdampf mit allen Gasen — ausgenommen die Gase der inerten Gase[2] — reagiert, während festes Calcium nur langsam, wenn überhaupt in Reaktion tritt. Beim Calcium würde die einfachste Erklärung darin bestehen, daß sich das metallische Calcium mit einer Schicht einer Verbindung überzieht, die so die Geschwindigkeit der Reaktion begrenzt. Die vorliegende Untersuchung über Wolfram und Stickstoff legt den Gedanken nahe, daß auch ohne die Annahme einer Oberflächenschicht die Reaktion vielleicht nur zwischen Dampf und Gas stattfindet."

Nach den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchungen ist diese Vorstellung von der Reaktion zwischen Calcium und Stickstoff zu berichtigen und zu erweitern.

Es darf wohl angenommen werden, daß oberhalb des Calciumschmelzpunktes im wesentlichen eine Reaktion zwischen Dampf und Gas stattfindet. Aber auch unterhalb seines Schmelzpunktes kann Calcium Stickstoff absorbieren, und zwar um so besser, je grobkristallinischer es ist. Doch scheint es nicht ausgemacht, ob nicht auch in diesem Falle sich eine Reaktion zwischen Calciumdampf und Stickstoff abspielt. Allerdings können die kleinsten Teilchen des Calciums — seien es nun Atome oder Moleküle —, die raumgitterbesetzend die kristalline Calciummaterie bilden, nur sehr geringfügig ihren Ort vor ihrer chemischen Vereinigung mit Stickstoff geändert haben, da andernfalls keine Pseudomorphosen von Calciumnitrid nach Calcium stattfinden konnten. Vielleicht ist anzunehmen, daß es nicht zu einer wirklichen Bildung von Calciumdampf kommt, sondern daß nur immer diejenigen Calciumatome oder- moleküle, die sich unmittelbar an der Oberfläche befinden und aus dem Bereich der Kohäsionskräfte der übrigen Teilchen geraten, mit dem Stickstoff in Reaktion treten. Doch weist die vorstehend geschilderte, eigentümliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und der Dicke der Nitridschicht, sowie von der Struktur des Calciums und vom

[1] Siehe die zitierte Arbeit auf Seite 9 dieses Verfassers.
[2] Soll wohl heißen: „ausgenommen die inerten Gase".

Druck des Stickstoffs darauf hin, daß für den Mechanismus dieser Reaktion noch bisher nicht erkannte Faktoren in Frage kommen, die den Grad der Aktivität des Metalls bedingen.

Zur Klärung der Frage wurden Versuche in verschiedenen Richtungen angestellt.

Man vermutete beispielsweise verschiedene, bisher noch nicht gefundene Modifikationen des Calciums, und man nahm daher eine eingehende thermische Analyse desselben vor. Aber auf den vielen hergestellten Abkühlungs- und Erhitzungskurven waren keine oder jedenfalls keine reproduzierbaren Andeutungen einer polymorphen Umwandlung vorhanden. Die beobachteten Schmelzpunkte lagen in dem Temperaturintervall 801—807°. Höchstwahrscheinlich sind darnach beim Calcium polymorphe Arten nicht vorhanden oder wenigstens nicht solche, deren Entstehung mit einem feststellbaren thermischen Effekt verbunden sind.

Man prüfte ferner, ob geringe Verunreinigungen des Calciums seine Absorptionsfähigkeit bestimmten. Man nahm eine chemische Analyse von zwei Calciumreguli vor, von denen der eine von 1000°, der andere von 840° im Wasserbade abgeschreckt war, und die eine sehr verschiedene Absorptionsfähigkeit im festen Aggregatzustande besaßen. Aber beide Reguli enthielten quantitativ, innerhalb der Analysenfehlergrenze, dieselben Verunreinigungen, und zwar bestanden diese in Spuren von Silizium, Eisen und Aluminium.

Zur Analyse wurden gut abgefeilte Calciumstücke gewogen und mit Wasser zersetzt. Der sich entwickelnde Wasserstoff hatte einen etwas lauchartigen Geruch an sich. Die Kalklösungen wurden mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, mit verdünnter Salpetersäure versetzt und erhitzt und die bereits ausgefällte Kieselsäure zusammen mit dem Eisen und Aluminium nach ihrer Fällung mit Ammoniak auf einem Filter gesammelt. Letztere wurden dann noch einmal mit verdünnter Salzsäure gelöst, von neuem gefällt, wieder auf dasselbe Filter gebracht und nach kräftigem Glühen im Platintiegel zusammen mit der Kieselsäure gewogen. Die Verunreinigungen betrugen in dem einem Falle 0,59%, in dem anderen 0,64%.

Ferner untersuchte man, ob die Reaktionsfähigkeit des Calciums für Stickstoff durch die Qualität des letzteren bedingt sei. Doch fand man, daß die in Frage kommenden Verunreinigungen ohne Bedeutung waren. Völlig inaktives Calcium blieb auch dann im festen Zustande inaktiv, wenn man es statt mit reinem, nach v. Knorre hergestellten Stickstoff mit „Bomben-Stickstoff" oder auch mit Luft zusammen brachte, mochten diese nun vollkommen trocken oder feucht sein.

Zum Schluß möge hier noch auf die bisher nicht beobachtete Erscheinung einer grünlichen Lumineszenz hingewiesen sein, die während der Absorption unterhalb dunkler Rotglut wahrgenommen wurde. Besonders deutlich trat diese Erscheinung bei sehr aktivem Calcium zutage und bei schnellerem Überleiten von Stickstoff (verwendet wurde in diesem Falle Bombenstickstoff) über dasselbe.

II.

Über die Absorption des Wasserstoffs durch Calcium.

Über die Fähigkeit des Calciummetalls, Wasserstoff zu absorbieren, finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. Nach Lengyel[1] reagiert Calcium schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff, während nach den Mitteilungen von Winkler[2], Moissan[3], Dafert und Miklauz[4], Brönstedt[5] dieses Metall erst bei ca. 400—500° mit dem Wasserstoff in Reaktion treten soll. Und endlich kann man nach dem D. R. P. 188570 der Bitterfelder Elektrochemischen Werke[6] das Calciumhydrid am schnellsten und vorteilhaftesten durch Einleiten von Wasserstoff in geschmolzenes Calcium herstellen, wobei man aber nur zu einem Produkt mit etwa 84% Calciumhydrid gelangt.

[1] C. B. 1898, II, 262.
[2] Wiener Monatshefte, Sitzungsberichte, Bd. CXIX, Abt. II b, 810.
[3] Compt. Rend. **127**, 29 (1898).
[4] Wiener Monatshefte **34**, 1693 (1913).
[5] Ztschr. f. Elektrochemie **20**, 81—83 (1914).
[6] Vgl. Gmelin-Kraut, 7. Aufl., II, 2, S. 201.

Das im vorstehenden geschilderte Verhalten des Calciums gegen Stickstoff legte es nahe, auch die Wasserstoffabsorption durch Calcium in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und Struktur des Metalls eingehender zu untersuchen und die in der Literatur vorhandenen Widersprüche aufzuklären.

Ebenso wurde die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit vom Druck des Wasserstoffs näher studiert.

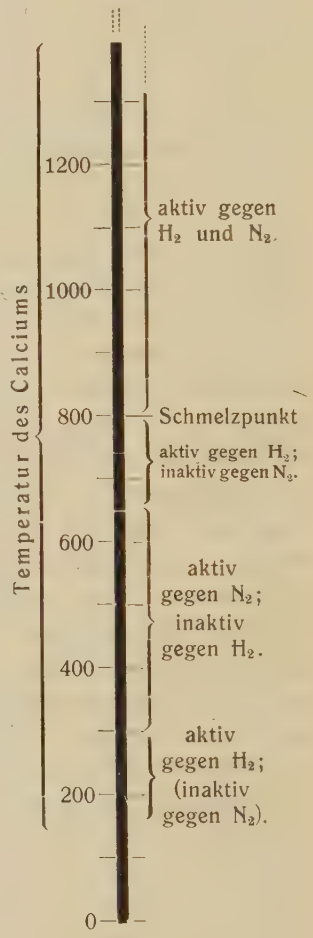
1. Die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur und der strukturellen Beschaffenheit des Metalls.

Die Fähigkeit des Calciums, Wasserstoff zu absorbieren, ist außer von der Temperatur auch abhängig von seinem inneren Gefüge. Umgeschmolzenes, langsam abgekühltes, grobkristallinisches Calcium absorbierte bereits bei Zimmertemperatur (18°) mit meßbarer Geschwindigkeit. Mit steigender Temperatur stieg die Geschwindigkeit ziemlich gleichförmig an. Bei einem Stück von etwa 2 g hatte diese bereits bei 250° eine nicht mehr meßbare Höhe erlangt. Ein Bürettenvolumen von 50 ccm wurde so schnell verschluckt, daß man nicht mehr auf einzelne Marken einstellen konnte. Bei dem exothermen Charakter der Absorption stieg die Temperatur des Calciums natürlich auch ohne äußere Wärmezufuhr. Unterschiede der sehr großen Geschwindigkeiten oberhalb 250° konnten daher nicht mehr mit Sicherheit gemessen werden. — Wie vorstehend ausgeführt, zeigte ein solches grobkristallinisches Calcium auch gegen Stickstoff besonders große Aktivität, nicht allein im Gebiet 300—650°, sondern auch bei höheren und tieferen Temperaturen.

Feinkristallinisches Calcium und ebenso die früher gegen Stickstoff inaktiven Bohrspäne von grobkristallinischem Calcium absorbierten zwar auch Wasserstoff, aber bei entsprechenden Temperaturen mit nicht so großen Geschwindigkeiten wie grobkristallinisches, kompaktes Metall. So trat bei feinkristallinischem, von 840° abgeschrecktem, kompaktem Calcium erst bei etwa 150° eine meßbare Gasaufnahme ein. Bei solchem nicht besonders aktiven Metall ließen sich Ge-

schwindigkeitsmessungen leichter vornehmen. — Für die folgende Untersuchung über die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur wurden Calciumstücke von mittlerer Aktivität gegen Stickstoff (mittlere Korngröße) benutzt, die einem Handelsprodukt entstammten. Ein solches Calcium, das nach früherem am ausgesprochensten die Eigenschaft besaß, nur im Gebiet 300—650° Stickstoff zu absorbieren, zeigte auch dem Wasserstoff gegenüber ein eigentümliches Verhalten. Es war von etwa 150—300° aktiv, von 300 bis ca. 600° inaktiv und von nun an wieder aktiv gegen Wasserstoff. Sein Verhalten gegen Wasserstoff und Stickstoff möge im Zusammenhang in dem nebenstehenden Schema wiedergegeben sein.

Schema:



Das Verhalten des Calciums gegenüber Wasserstoff läßt sich experimentell am besten so reproduzieren, daß man ein blank gefeiltes Stück im Vakuum auf ca. 400° erhitzt, dann die kleinen Gasmengen, die vom Metall abgegeben werden[1], abpumpt, und hierauf Wasserstoff einströmen läßt. Auch wenn man dann über eine Stunde erhitzt, wird nur ein geringer Bruchteil eines Kubik-

[1] Diese sehr oft beobachtete Erscheinung einer Gasabgabe im Vakuum, die besonders beträchtlich ist, wenn das vorliegende Metall keine ganz blanke Oberfläche besitzt, mag wohl auf Feuchtigkeitsspuren

zentimeters absorbiert, d. h. die Geschwindigkeit ist praktisch gleich Null. Geht man jedoch langsam mit der Temperatur herunter, so beginnt etwas unterhalb 300° eine sehr flotte Absorption einzusetzen, deren Geschwindigkeit bei etwa 220—250° unter den gegebenen Bedingungen so groß wird, daß sie nicht mehr meßbar ist. Erhöht man hierauf von neuem die Temperatur auf 400—450°, so wird die Geschwindigkeit zwar nicht augenblicklich sehr klein, fällt aber im Vergleich zu den vorherigen zu verschwindend kleinen Werten ab. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wächst die Geschwindigkeit von ca. 600° aufwärts von neuem an und steigt dann bei der Schmelztemperatur des Calciums (ca. 800°) sprunghaft zu Werten an, die alle früheren übertreffen.

Zur Erklärung dieses eigentümlichen Verhaltens des Calciums gegen Wasserstoff nahm ich an, daß im Gebiet 150—300° das Metall mit diesem Gase eine andere Verbindung eingehen könne, wie bei höheren Temperaturen, wo nach früheren Untersuchungen (vgl. z. B. Dafert und Miklauz) sich die Verbindung CaH_2 bildet[1]. Aber es zeigte sich, daß ein blank gefeiltes Stück Calcium von 0,6400 g Gewicht bei ca. 250° insgesamt 324,0 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm), entsprechend 0,0291 g, aufnehmen konnte, wonach sich für die entstandene Verbindung ein Atomverhältnis von (Ca) 1 : (H_2) 2,01 ergibt, und also die bekannte Verbindung CaH_2 entsteht.

An der Luft riecht das Hydrid, besonders im ersten Moment, etwas nach Ammoniak, was wahrscheinlich auf einen ursprünglichen Nitridgehalt des verwendeten Calciums zurückzuführen ist. Bei demselben Metall wurde auf titrimetrischem Wege eine durchschnittliche Verunreinigung von 0,2 Gewichtsprozent Nitrid festgestellt. Ein blank gefeiltes Calciumstück

zurückzuführen sein, die sich in einer oberflächlichen Oxydschicht befinden und erst bei höheren Temperaturen mit dem Metall in Reaktion treten. Die ungefähr zwischen 400–500° abgegebenen Gase werden oberhalb 500° wieder vollkommen absorbiert, wenn sie nicht vorher abgepumpt wurden.

[1] Nach Moldenhauer und Roll-Hansen, Ztschr. f. anorg. Chemie **82**, 130 (1913), soll es eine Verbindung CaH geben, deren Existenz aber von Brönstedt (l. c.) bezweifelt wird.

von ca. 5 g wurde in einer Wasserstoffatmosphäre mit Wasser — zuletzt unter Erwärmen — zersetzt, worauf die entwickelten Gase durch einen mit titrierter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat geleitet wurden. Aus dem neuen Titer der abgemessenen Säure bestimmte man dann die NH_3-Menge und hieraus die betreffende Menge Calciumnitrid, die in dem Calcium vorhanden war.

Auch bei der Überführung des Metalls in Hydrid bleibt die Struktur des ersteren erhalten. Jedoch ist das Hydrid im allgemeinen härter und schwerer spaltbar, besitzt eine matte aschgraue Farbe und zeigt auch im übrigen auf der Bruchfläche nicht den auffallend kristallinischen Glanz des Nitrids.

2. Die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit vom Druck des Wasserstoffs.

Da die H_2-Absorption durch Calcium — ebenso wie die N_2-Absorption — stark exotherm verläuft[1], ist es nur bei kleineren Geschwindigkeiten möglich, den Prozeß der Absorption isotherm zu leiten und die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit für eine konstante Temperatur zu untersuchen. Bei größeren Geschwindigkeiten stimmten die Versuchsergebnisse nicht miteinander überein. Bei der Siedetemperatur des Anilins, 182° C, und bei Verwendung eines Calciumstückes von 2 g Gewicht (Handelsprodukt von feinkörniger Struktur) gelang es, nach oberflächlicher Bedeckung desselben mit Hydrid, reproduzierbare Werte für die Beziehung zwischen Absorptionsgeschwindigkeit und Druck des Wasserstoffs zu erhalten. Zwei von diesen Versuchen seien unten in den Tabellen V und VI wiedergegeben und in Fig. 6 graphisch

[1] Nach Guntz und Basset (siehe Gmelin-Kraut, 7. Aufl., II, 2, S. 201 und 210) bestehen folgende thermochemische Gleichungen:

$$Ca\ (fest) + H_2\ (gasförmig) = CaH_2\ (fest) + 46{,}2\ Cal.$$

und

$$3\ Ca\ (fest) + N_2\ (gasförmig) = Ca_3N_2\ (fest) + 112{,}2\ Cal.$$

dargestellt. Die Versuchsanordnung, sowie die Berechnung der Tabellen war dieselbe wie sie bei der N_2-Absorption geschildert worden ist (vgl. S. 24f.). — Die Versuche Tabelle V und VI wurden nacheinander an demselben Calciumstück vorgenommen.

Tabelle V.

(Versuch 7): Bürettentemperatur $t_0 = 19^0$;
Temperatur des Calciums $T = 182{,}5^0$;
$v_0 = 16{,}7$ ccm.

Z Zeit in Min.	V abgelesene ccm-Marke $+ v_0$	P Druck des Wasserstoffs	M $\frac{V \cdot P \cdot 273}{760\,(273 + t_0)}$	m Differenzen von M	m/Zeit Anzahl ccm H_2 pro 1 Min.	p mittlerer Druck des Wasserstoffs
0′	67,20	751,3	62,11	8,63	1,726	719,5
5′	63,20	687,8	53,48	7,90	1,580	657,0
10′	59,35	626,3	45,58	6,78	1,356	596,5
15′	55,65	566,8	38,80	6,30	1,260	537,6
20′	51,97	508,3	32,50	5,72	1,144	479,3
25′	48,35	450,3	26,78	5,08	1,016	421,8
30′	44,85	393,3	21,70	4,40	0,880	365,8
35′	41,47	338,3	17,30	3,98	0,796	311,8
40′	38,23	285,3	13,42	3,21	0,642	260,3
45′	35,20	235,3	10,210	2,68	0,535	212,1
50′	32,40	188,8	7,535	2,10	0,420	168,2
55′	29,92	147,6	5,433	1,59	0,318	130,0
60′	27,80	112,3	3,841	1,17	0,235	97,7
65′	26,07	83,0	2,662	0,84	0,168	71,4
70′	24,72	59,8	1,820	0,56	0,111	51,6
75′	23,73	43,3	1,264	0,393	0,078	37,1
80′	23,00	30,8	0,872	0,413	0,041	23,8
90′	22,18	16,8	0,4584	0,1825	0,018	13,6
100′	21,78	10,3	0,2760	0,1007	0,010	8,5
110′	21,59	6,6	0,1753			

Tabelle VI.

(Versuch 8): Temperatur des Calciums $T = 182{,}5^0$;
Bürettentemperatur $t_0 = 19^0$;
$v_0 = 16{,}7$ ccm.

Z Zeit in Min.	V abgelesene ccm-Marke $+ v_0$	P Druck des Wasserstoffs	M $\frac{V \cdot P \cdot 273}{760\,(273 + t_0)}$	m Differenzen von M	m/Zeit Anzahl ccm H_2 pro 1 Min.	p mittlerer Druck des Wasserstoffs
Gefüllt bis Bürettenmarke 6,2 ccm						
0′	22,70	35,5	0,991			
				0,3544	0,0709	29,2
5′	22,00	23,0	0,637			
				0,2402	0,0480	19,0
10′	21,52	15,0	0,397			
				0,1853	0,0185	10,7
20′	21,00	6,5	0,211			
Gefüllt bis Bürettenmarke 10,2 ccm						
0′	26,70	103,0	3,383			
				0,9273	0,1854	91,0
5′	25,27	79,0	2,456			
				0,7969	0,1594	78,2
10′	24,00	57,5	1,659			
				0,4984	0,0997	49,5
15′	23,01	41,0	1,161			
				0,6381	0,0638	25,5
25′	21,78	19,5	0,522			
Gefüllt bis Bürettenmarke 16,0 ccm						
0′	31,70	187,0	7,292			
				2,0333	0,4067	166,5
5′	29,28	146,0	5,259			
				1,5517	0,3103	128,0
10′	27,15	111,0	3,707			
				1,1401	0,2280	96,0
15′	25,45	82,0	2,567			
Gefüllt bis Bürettenmarke 22,5 ccm						
0′	38,20	294,5	13,858			
				3,221	0,644	270,0
5′	35,22	245,5	10,637			
				2,885	0,481	221,2
11′	32,00	197,0	7,755			
				2,221	0,444	174,5
16′	29,60	152,0	5,535			
				2,763	0,276	119,8
26′	25,75	87,5	2,772			

Tabelle VI (Fortsetzung).

Z Zeit in Min.	V abgelesene ccm-Marke $+ v_0$	P Druck des Wasserstoffs	M $\frac{V \cdot P \cdot 273}{760\,(273 + t_0)}$	m Differenzen von M	m/Zeit Anzahl ccm H_2 pro 1 Min.	p mittlerer Druck des Wasserstoffs
			Gefüllt bis Bürettenmarke 34,0 ccm			
0′	49,70	482,0	29,47	5,01	1,002	450,2
5′	46,40	428,5	24,46	4,65	0,930	401,5
10′	43,10	374,5	19,81	7,43	0,743	323,7
20′	36,88	273,0	12,38			
			Gefüllt bis Bürettenmarke 48,0 ccm			
0′	63,90	708,5	55,69	7,29	1,458	680,5
5′	60,34	652,0	48,40	6,72	1,344	624,0
10′	56,85	596,0	41,68	6,01	1,202	569,5
15′	53,50	543,0	35,67			

Bei dem ersteren Versuch (Tabelle V) wurde die Absorptionsgeschwindigkeit vom Atmosphärendruck bis herab zu etwa 5 mm verfolgt und zwar in einer einzigen Serie. Beim zweiten Versuch (Tabelle VI) nahm man dieselben Messungen vor, aber man verfolgte die Geschwindigkeit in einzelnen Stufen von niedrigen zu höheren Drucken. Man füllte beispielsweise die Bürette vom Druck 0 auf 100 mm mit Wasserstoff auf und verfolgte dann von hier zurück bis 0 mm die Absorptionsgeschwindigkeit, um hierauf den Apparat bis etwa 200 mm mit Wasserstoff zu füllen und die Geschwindigkeit bis 100 mm zu verfolgen usf. Vor jeder Messungsreihe bei höheren Drucken wurde das Absorptionsgefäß evakuiert und so lange gewartet, daß das Calcium sicher die Versuchstemperatur angenommen hatte. So konnte man sicher sein, den Prozeß der Absorption bei allen, auch bei höheren Geschwindigkeiten mit großer Annäherung isotherm geleitet zu haben. Daß dies auch schon beim ersten Versuch (Tabelle V) der Fall war, zeigt die gute

Übereinstimmung der nach ihm erhaltenen Geschwindigkeits- und Druckwerte mit denjenigen, die nach diesem letzteren Versuch erhalten wurden. In Fig. 6 sind die Werte der Tabelle V durch + und die der Tabelle VI durch ∅ wiedergegeben. Das graphische Bild dieser Figur zeigt, daß die

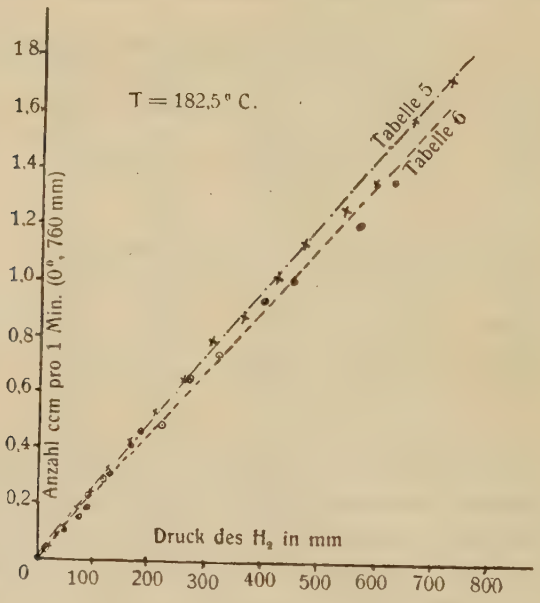


Fig. 6.

Absorptionsgeschwindigkeit in guter Annäherung linear abhängt vom Druck des Wasserstoffs oder, mit anderen Worten, von dessen Konzentration.

Bezeichnet man wie früher bei der N_2-Absorption mit $\frac{dx}{dt}$ die Geschwindigkeit und p den Druck, so besteht also jetzt zwischen diesen beiden Faktoren die Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot p,$$

wenn K wieder eine Konstante bedeutet, deren Wert abhängt, einmal von der Größe der Absorptionsfläsche und ferner von der

Struktur und Temperatur des Calciums, sowie von der Dicke der Hydridschicht. Diese übt — ebenso wie früher die Nitridschicht — einen begünstigenden Einfluß auf die Absorptionsgeschwindigkeit aus. Schon aus den beiden obigen Versuchen (Tabelle V und VI) ist zu entnehmen, daß die Geschwindigkeit mit dicker werdender Hydridschicht nicht merklich abnimmt. Um sich davon weiter zu überzeugen, wurde die Geschwindigkeit nach diesen Versuchen an demselben Stück Calcium und bei derselben Temperatur — 182° — bei dem konstanten Druck der Atmosphäre während der Absorption der nächsten 220 ccm Wasserstoff weiter verfolgt[1]. Es zeigte sich, daß dabei dieselbe von 1,75 ccm nur auf einen Wert von 1,25 ccm pro 1 Minute zurückging. Die Absorption selbst verlief derart regelmäßig, daß die kurz nacheinander erhaltenen Geschwindigkeitswerte höchstens um 0,1 ccm um einen Mittelwert schwankten. Diese Schwankungen sind eher einer fehlerhaften Messung der Geschwindigkeit als einem unregelmäßigen Gang der Absorption zuzuschreiben. Der Versuch dauerte ca. 2 Stunden, während welcher Zeit ungefähr 20 Geschwindigkeitsmessungen vorgenommen wurden.

Es besteht also auch bei der H_2-Absorption durch Calcium die Tatsache, daß im Gebiet der gut meßbaren Geschwindigkeit die Absorption durch eine Hydridschicht weit eher verstärkt als geschwächt wird.

Die eingehendere Untersuchung dieses und ähnlicher Phänomene dürfte vielleicht die Schlüssel für den noch nicht geklärten Mechanismus der Absorption von Gasen durch Metalle liefern, die vielleicht in ursächlichem Zusammenhang mit einer bei den Temperaturen verschiedenartigen Ionisation der Gase durch die betreffenden Metalle steht[1].

Zum Schluß möge noch darauf hingewiesen sein, daß es nach den Ergebnissen der vorstehenden Untersuchung möglich

---

[1] Das Calciumstück von 2 g Gewicht war nun schätzungsweise bis zur Hälfte in Hydrid übergeführt.

[1] Vgl. z. B. die Untersuchungen von Henri-Jacques Prouen, C. B. 1914, I 326; Bll. Soc. Belg. **27**, 295 (1913).

erscheint, eine technische Darstellung des Calciumhydrids in der Weise vorzunehmen, daß man das Calciummetall in kompakten Stücken bei Temperaturen von 600—650° unter erhöhtem Wasserstoffdruck in Hydrid überführt, einen Körper, der zur schnellen Darstellung großer Wasserstoffmengen (Luftschiffahrt) größeres Interesse zu gewinnen scheint.

III.
Zum System Calciumnitrid-Wasserstoff.

In den bereits zitierten Arbeiten von Dafert und Miklauz wurde u. a. über neue Verbindungen von Calciumnitrid mit Wasserstoff berichtet, das Tricalciumamid $Ca_3N_2H_4$ und einen Körper von der Zusammensetzung $Ca_3N_2H_2$, der nach ihrer Vermutung bei der Herstellung der ersteren Verbindung als labiles Zwischenprodukt entsteht.

Das Verhalten dieser Stoffe beim Erhitzen war von Interesse für die später zu schildernde Verwendung des Calciums als Absorptionsmittel zwecks volumetrischer Bestimmung der Edelgase.

Zunächst wurden die Formeln dieser Verbindungen auf volumetrischem Wege — in Ergänzung zu dem gewichtsanalytischen Verfahren von Dafert und Miklauz — nachgeprüft. Man verfuhr so, daß man zuerst das vom Calcium absorbierte N_2-Volumen und hierauf das vom entstandenen Nitrid absorbierte H_2-Volumen bestimmte und aus den absorbierten Gasvolumen die Zusammensetzung der entstandenen Körper berechnete[1].

So absorbierte ein kompaktes Stück Calcium[1] (grobkristallinisch) insgesamt 152,6 ccm N_2 (0°, 760 mm) und das daraus entstandene Nitrid wiederum 302,6 ccm H_2 (0°, 760 mm), wonach sich für den entstandenen Körper die Formel $Ca_3N_2H_4$ berechnet.

In weiterer Übereinstimmung mit Dafert und Miklauz wurde beobachtet, daß die H_2-Absorption durch das Nitrid

[1] Über die quantitative Überführung des kompakten Calciums vgl. S.14.

(es war vorher noch im Vakuum auf ca. 650° erhitzt worden) bereits bei etwa 200° beginnt. Die Absorptionsgeschwindigkeit stieg dann erheblich bis zu einer Temperatur von 500° und während der Aufnahme von etwa $^2/_3$ der theoretisch absorbierbaren Menge. Das letzte Drittel des für die Verbindung $Ca_3N_2H_4$ erforderlichen H_2-Volumens wurde indessen sehr langsam aufgenommen. Am schnellsten gelangte man zum Ziel, indem man bei etwa 460—480° mit erhöhtem Wasserstoffdruck (etwa 900—1000 mm Hg) arbeitete. Nach vollkommen beendeter Absorption wurde bei Zimmertemperatur schnell evakuiert und hierauf — nachdem man sich überzeugt hatte, daß eine merkliche Gasabgabe infolge Dissoziation des entstandenen Körpers nicht stattfand — im Vakuum auf etwa 500—600° erhitzt. Hierbei stieg der Druck im Apparat[1] infolge Dissoziation auf 900—1000 mm Hg. Bei 600° wurde dann solange abgepumpt, bis kein Gas mehr abgegeben wurde. Das Volumen des abgegebenen Gases belief sich auf 148,0 ccm (0°, 760 mm). Die Analyse[2] desselben ergab 99,5% H_2 und 0,5% N_2. Der Körper $Ca_3N_2H_4$ hatte also fast die Hälfte Wasserstoff verloren und war in die Verbindung $Ca_3N_2H_2$ übergegangen, die bei 600° keinen merklichen Dissoziationsdruck zeigte. Dieser Körper konnte von neuem H_2-Wasserstoff aufnehmen[3] und wieder in die Verbindung $Ca_3N_2H_4$ übergeführt werden, sodaß also die umkehrbare Reaktion besteht:

$$Ca_3N_2H_2 + H_2 \rightleftarrows Ca_3N_2H_4.$$

Es sollte nun die Temperatur — Tensionskurve der Verbindung $Ca_3N_2H_4$ — festgestellt werden.

Die Versuchsanordnung war wieder dieselbe wie früher (vgl. Fig. 3). Es wurde die obige Substanzprobe der Verbindung $Ca_3N_2H_2$ benutzt, die nach früherem insgesamt rund

---

[1] Vgl. hierzu die Fig. 3 auf S. 16.

[2] Diese H_2-Analyse wurde nach einem später zu schildernden Verfahren vorgenommen.

[3] Das Calciumnitrid kann also ebenso vorteilhaft wie das metallische Calcium zur Absorption von Wasserstoff benutzt werden.

noch 150 ccm H_2 absorbieren konnte. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII zusammengestellt und in Fig. 7 graphisch veranschaulicht.

Tabelle VII.

$T = 483^0$ ($\pm 3^0$).

B.-V. Büretten-Volumen (0^0, 760 mm)	m im Apparat vorhandenes freies Vol. (0^0, 760 mm)	M absorbiertes Volumen Wasserstoff	% von $Ca_3N_2H_4$	p Druck des H_2 in mm Hg	Dauer des Versuchs in Stunden
15,4	2,5	12,9	9	74,5	3
29,8	4,3	25,5	17	129,5	3
51,8	5,9	45,9	31	191,5	3
70,9	5,2	65,7	45	164,0	15
80,3	6,9	73,4	50	219,5	7
96,3	6,9	89,4	60	230,0	15
120,1	6,7	113,4	76	238,0	20
133,4	10,8	122,6	82	322,0	30

Tabelle und Bild zeigen, daß die Dissoziationsdrucke nicht allein von der Temperatur abhängig sind, die bei diesen Versuchen auf $\pm 3^0$ konstant gehalten wurde, sondern außerdem von der Menge des absorbierten Wasserstoffs, also von dem Mischungsverhältnis der beiden Körper $Ca_3N_2H_2$ und $Ca_3N_2H_4$. Doch ist nicht sicher, ob bei allen Messungen Gleichgewicht erreicht war, da die Einstellung sehr langsam erfolgte (vgl. Dauer der Versuche in Tabelle VII).

Allem Anscheine nach liegen bei dem System:

$$Ca_3N_2H_2 + H_2 \rightleftarrows Ca_3N_2H_4$$

ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie bei dem von L. Wöhler[1] untersuchten System:

$$Cu_2O + O_2 \rightleftarrows 2CuO,$$

[1] Ztschr. f. Elektrochemie **15**, 34—38 (1909).

insofern als die Verbindungen $Ca_3N_2H_2$ und $Ca_3N_2H_4$ entsprechend den Verbindungen CuO und Cu_2O eine feste Lösung und eine einzige Phase zusammen bilden. Indessen ist aus theoretischen wie auch praktischen Gründen noch eine weitere

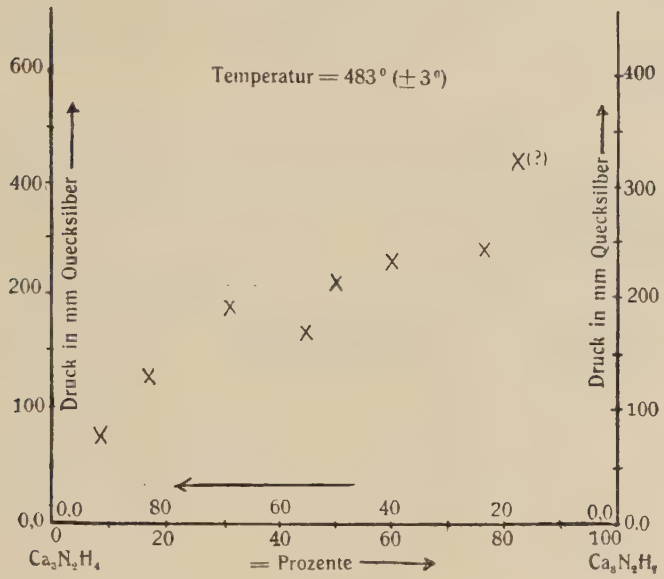


Fig. 7.

Untersuchung des vorliegenden Systems zu wünschen — aus praktischen Gründen insofern, als in der Verbindung $Ca_3N_2H_4$ eine geeignetere Transportmöglichkeit für Wasserstoff gegenüber der in Stahlbomben vorliegen könnte, da dieser Körper bei geeigneten Temperaturen und Drucken Wasserstoff abzugeben und wieder aufzunehmen vermag. Zur Abscheidung und Gewinnung von Wasserstoff, z. B. aus Generatorgas, kann jedoch wahrscheinlich das Calciumnitrid bezw. die Verbindung $Ca_3N_2H_2$ nicht benutzt werden, da diese Körper noch mit vielen anderen Gasen reagieren, z. B. mit Kohlenoxyd, Methan und Kohlendioxyd. Diese Gase werden sämtlich unterhalb 600° vom Calcium-

nitrid[1] verschluckt, wobei geschwärzte Substanzen entstehen, die etwa bis 650° noch keinen merklichen Dissoziationsdruck zeigen[2]. Ihre Konstitution ist noch nicht näher untersucht worden. Bei der Zersetzung mit Wasser und Mineralsäuren scheidet sich Kohlenstoff (Graphit?) ab, wobei der gebunden gebliebene Stickstoff wahrscheinlich zum größten Teil als Ammoniak frei wird, daß mehrfach am Geruch deutlich zu erkennen war.

---

[1] CO wird auch von der Verbindung $Ca_3N_2H_2$ absorbiert und zwar in sehr beträchtlichen Mengen, und ohne daß dabei etwa freier Wasserstoff oder Stickstoff durch Zersetzung dieser Verbindung entsteht. — Bei der Zersetzung des entstandenen schwarzen Produkts erfolgt ebenfalls Kohlenstoffabscheidung.

[2] Da festes metallisches Calcium, auch das grobkristallinische, mit CO, CO_2 und CH_4 sehr träge reagiert, so läßt sich an seiner Stelle zur Entfernung dieser Gase in der Edelgasanalyse mit Vorteil das Calciumnitrid verwenden (siehe später).

II. Teil.

Methoden zur volumetrischen Bestimmung von Edelgasen.

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen legten den Gedanken nahe, das Calciummetall zur volumetrischen Bestimmung der Edelgase zu verwenden. In diesem Sinne ist es zwar schon früher benutzt worden[1]. Doch sind die bisher ausgearbeiteten Verfahren an sehr komplizierte Apparaturen geknüpft, da man die Absorptionsfähigkeit des Calciums für Gase nicht näher kannte. Man glaubte — nach früheren Untersuchungen mit Recht[2], daß das Metall zur vollständigen Reinigung der Edelgase, vor allem von ihrem fast ständigen Begleiter, dem „reaktionsträgen" Stickstoff, auf hohe Temperaturen (strahlende Weißglut) erhitzt werden müsse. An diesem Umstande scheiterte vor allem die Konstruktion eines einfachen Apparats.

Angesichts der besonders in neuster Zeit steigenden Bedeutung der Edelgase[3] dürften daher die im folgenden beschriebenen Verfahren und Apparate zu ihrer genauen und schnellen Bestimmung im wissenschaftlichen und technischen Laboratorium von Wert sein.

Apparat I.

Es möge zunächst die Schilderung eines besonders einfach konstruierten Apparats (Fig. 8) folgen. Wegen seines schnellen, aber nur bis auf 0,1—0,2 Volumen-Prozent genauen Arbeitens soll dieser Apparat insbesondere in der Technik Verwendung finden, z. B. zur Bestimmung des Argons in den zur Füllung von Glühlampen benutzten Argon-Stickstoff-

[1] Vgl. W. Hempel, Gasanalyt. Methoden (1913), S. 154ff., und die weitere Literatur daselbst.

[2] Siehe die Literatur auf S. 9.

[3] Vgl. Czako, Ztschr. f. anorg. Chemie **82**, 249 (1913).

gemischen oder zur Edelgasbestimmung des im Handel befindlichen Bombenstickstoffs und Bombensauerstoffs[1].

Bei den Messungen wird der Prozentgehalt der Edelgase aus den Drucken ermittelt, die sie vor und nach ihrer Reinigung in einem annähernd konstanten Volumen bei bestimmter Temperatur ausüben, nach der Gleichung:

$$\text{Prozentgehalt} = \frac{\text{Enddruck} \times 100}{\text{Anfangsdruck}}$$

Bei dem Apparat in Fig. 8 ist mit A das etwa 80 ccm große Absorptionsgefäß bezeichnet, das aus schwer schmelzbarem Glase besteht. Dasselbe ist durch eine mit (gelbstichigem) Siegellack zu dichtende Kappe K und einen Schliff S mit dem Baro-Manometer B und dem Zweiweghahn H durch Kapillarröhren (1 mm) verbunden. Durch den Hahn H kann es mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, mit dem zu analy-

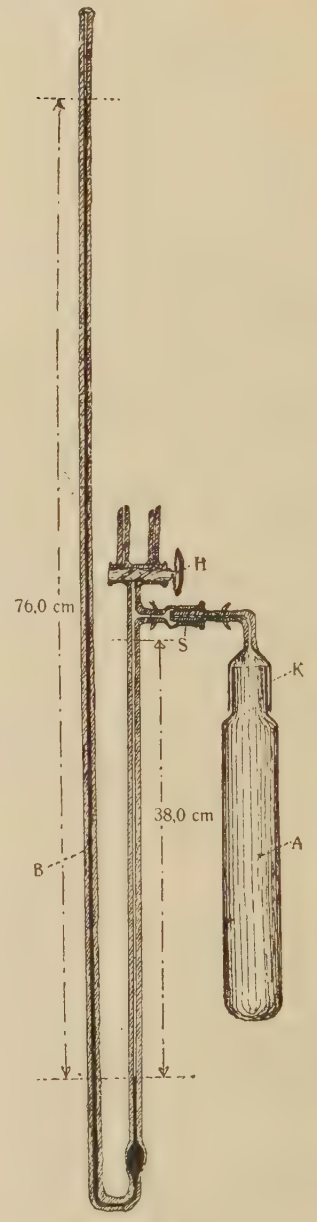


Fig. 8.

[1] Der Apparat wurde noch nachträglich abgeändert. In einer für die Technik zweckmäßigsten Ausführung wird er von der Firma O. Preßler, Leipzig zu beziehen sein.

sierenden Gasgemisch ausgespült und gefüllt werden. Um den Schliff S ist es ohne Gefahr des Eindringens von Luft in vertikale wie horizontale Lage drehbar. Es kann daher einmal in der vertikalen Lage bequem auf eine bestimmte Wasserbadtemperatur eingestellt oder auch in der horizontalen Lage mit einem Bunsenbrenner erhitzt werden. Wie fernerhin aus der Anordnung ohne weiteres ersichtlich ist, lassen sich die Drucke, die von dem in A befindlichen Gase ausgeübt werden, am Manometer B ablesen, und zwar so, daß durch die Verschiebung des Quecksilbers in einem Druckgebiet von etwa 760—0 mm nur eine so geringfügige Veränderung des Volumens von A bewirkt wird, daß dieses Volumen praktisch als konstant betrachtet und der Prozentgehalt der Edelgase aus den Drucken ermittelt werden kann, den sie vor und nach ihrer Reinigung in demselben bei bestimmter Temperatur ausüben.

Zur Reinigung der Edelgase wird grobkristallinisches Calcium in passend zurecht gesägten und abgefeilten Stücken benutzt, das zweckmäßig in dem mittleren Teil[1] des Gefäßes A auf 300—600° mit einem etwa auf die Hälfte herabgeschraubten Bunsenbrenner erhitzt wird. Um das Glasrohr vor Zerspringen zu schützen, umgibt man es mit einem Eisenrohr. In dem Temperaturgebiet 300—600° werden Stickstoff und Sauerstoff und etwa in Frage kommende geringe Mengen von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Methan nebst anderen Verunreinigungen vom Calcium bezw. vom Calciumnitrid sehr schnell absorbiert.

Da das im Handel befindliche Calcium, wenigstens die nicht umgeschmolzenen, zylindrischen Blöcke, die bei der elektrolytischen Herstellungsart des Metalls entstehen, durchweg ein großes Absorptionsvermögen besitzen, so kann dieses in den meisten Fällen unmittelbar zur Analyse benutzt werden. Andernfalls wäre es in Eisengefäßen (Tiegeln mit gedichtetem

[1] Dadurch, daß man das Metall in der Mitte des Rohres A erhitzt, kann die Gasmasse von beiden Seiten zum Metall gelangen. Eine Rührung der Gasmasse zur Beschleunigung der Absorption ist dann nicht erforderlich.

Deckel) umzuschmelzen und durch langsames Erstarrenlassen in das grobkristallinische, gut absorbierende Metall überzuführen. Beschickt man das Rohr A mit einem größeren Calciumstück — etwa von 5 g Gewicht —, so kann man natürlich, ohne das Absorptionsgefäß von der Kappe K lösen zu müssen (was übrigens ohne besondere Mühe geschehen kann), eine ganze Reihe von Analysen mit demselben Calciumstück vornehmen. Die Absorptionsfähigkeit desselben wird nach früherem durch eine Nitridschicht bezw. Hydridschicht nur noch erhöht. Das Glas wird zwar innen durch verdampfendes Calcium geschwärzt, was aber seine Haltbarkeit nicht besonders beeinträchtigt. Mit ein und demselben Rohr lassen sich leicht 8—10 Analysen ausführen. Natürlich muß man sich vor zu starkem Erhitzen, etwa auf 700° mittels großen Teclubrenners, hüten. Schließlich kann das Glas noch von der schwarzen Schicht (Calciumsilizid) mit Alkohol + Wasser und hierauf mit Salzsäure oder Königswasser gereinigt werden.

Des Näheren verfährt man zur Analyse so, daß man die in A befindliche Luft mit der Wasserstrahlpumpe bis auf 15—20 mm Druck entfernt, nachdem dieses Gefäß mit einem passenden Calciumstück beschickt und luftdicht an der Kappe verkittet worden ist. Dann trifft man die nötigen Vorkehrungen für das Erhitzen des Calciums, wie oben schon erwähnt. Die bei etwa 400—500° vom Metall abgegebenen Gase[1] entfernt man noch zweckmäßig mit der Wasserstrahlpumpe. Den Rest läßt man vom Calcium selbst wieder absorbieren, um das Vakuum zu vervollständigen. Auf diese Weise überzeugt man sich, ob man bei so gut wie vollständiger Abwesenheit von Edelgasen durch Erhitzen des Metalls bis auf einen sehr geringen Druck von einem oder Bruchteilen eines Millimeters Quecksilbers evakuieren kann. Die hierauf vorzunehmende Füllung des abgekühlten und auf eine bestimmte Wasserbadtemperatur eingestellten Absorptionsgefäßes A mit dem analysierenden, am besten gut getrockneten Gas kann natürlich auch ohne diesen Vorversuch erfolgen, da jene anfangs vom

[1] Vgl. Anmerkung auf S. 34/35.

Metall abgegebenen Gase während der Reinigung des zu untersuchenden Gases mit absorbiert und chemisch gebunden werden. Natürlich hätte man dann mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe wenigstens einmal mit dem zu analysierenden Gas das Gefäß A auszuspülen. Man liest dann nach der Füllung und nach dem darauffolgenden etwa $^3/_4$stündigen Erhitzen des Calciums mit dem Bunsenbrenner die vom Manometer angezeigten Drucke ab. Sorgt man dafür, daß die Wasserbadtemperatur bei diesen Druckablesungen dieselbe ist, so ergibt sich also nach Boyle-Mariotte:

$$\text{Prozentgehalt} = \frac{\text{Enddruck} \times 100}{\text{Anfangsdruck}}$$

Damit die geringen Gasmengen in den kapillaren Teilen des Apparats nicht der Reinigung entgehen, kann man noch durch geeignetes, seitliches Neigen und Wiederaufrichten des ganzen Apparats ein Hin- und Herspülen der schon gereinigten Gasmasse in den kapillaren Teilen erzielen. Durch ein abermaliges, etwa $^1/_2$stündiges Erhitzen des Calciums kann man sich vergewissern, ob noch eine weitere Druckabnahme stattfindet, ob also die Reinigung der Edelgase eine vollständige war oder nicht.

Nach einigem Einarbeiten mit dem Apparat wird man eine Edelgasbestimmung mit ihm etwa in $1^1/_2$ Stunden ausführen können.

Beispiele.

P = Anfangsdruck; p = Enddruck; x = Prozentgehalt.

1. Analyse der atmosphärischen Luft:

P = 752 mm; p = 8 mm (nach 1stündigem Erhitzen);

$x = \frac{8 \cdot 100}{752} = 1{,}06$ Vol.-% Edelgase.

Genauerer Wert: 0,95 Vol.-% Edelgase.

2. Analyse einer aus Luft hergestellten, unreinen Edelgasprobe (Argon):

a) P = 619 mm; p = 505 mm (nach $^3/_4$stündigem Erhitzen);

$x = \frac{505 \cdot 100}{619} = 81{,}5$ Vol.-% Edelgase.

b) $P = 582$ mm; $p = 474{,}5$ mm (nach $^3/_4$stündigem Erhitzen);

$$x = \frac{474{,}5 \cdot 100}{582} = 81{,}5 \text{ Vol.-\%}$$ Edelgase.

3. Analyse eines hergestellten Gasgemisches von 67,4 Vol.-% reinen Edelgasen mit 32,6 Vol.-% Luft:

$P = 702$ mm; $p = 476$ mm (nach 1stündigem Erhitzen);

$$x = \frac{476 \cdot 100}{702} = 67{,}8 \text{ Vol.-\%}$$ Edelgase.

Unter Berücksichtigung des Edelgasgehaltes der Luft ergibt sich ein Gehalt von 67,7 Vol.-% Edelgasen.

4. Analyse eines Bombenstickstoffs:

$P = 766$ mm; $p = 10$ mm (nach erstmaligem und nach weiterem $^1/_2$stündigen Erhitzen);

$$x = \frac{10 \cdot 100}{766} = 1{,}3 \text{ Vol.-\%}$$ Edelgase[1].

Apparat II.

Während sich mit dem Apparat I nur Edelgasbestimmungen mit der in der Technik gewünschten Genauigkeit ausführen lassen, ist es mit dem folgenden Apparat II möglich, solche Bestimmungen besonders genau durchzuführen, und zu gleicher Zeit die Edelgase selbst auf spektroskopischem Wege zu analysieren[2]. In geeigneter Weise benutzt, kann dieser zweite Apparat sowohl zur Bestimmung der inerten Gase in allen möglichen Gasgemischen (Luft, Leuchtgas, Erdgas, Quellengase), als auch zur Bestimmung des Edelgasgehaltes (Heliums) von Mineralien und Gesteinen mit großem Vorteil verwendet werden. — Mit Rücksicht auf den engen genetischen Zusammen-

[1] Nach diesem Gehalt an Edelgasen mußte also der vorliegende Bombenstickstoff aus der Luft durch Entfernung des Sauerstoffs (chemisches Verfahren) gewonnen sein, was auch nach einer Anfrage bei dem Lieferanten, Bayrische Stickstoff-Kohlensäure-Werke, Kitzingen a. M., zutraf. Der Stickstoff ist fast ganz frei von Sauerstoff.

[2] An Stelle dieser mehr qualitativen Methode, die allerdings auch annähernde Angaben über die prozentuale Zusammensetzung der jeweilig vorliegenden Edelgase gestattet (vgl. W. Hempel, l. c.), wäre noch ein einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung ihrer Komponenten zu wünschen. Speziell zur Bestimmung von Helium in Erdgasen ist bereits von Czakó (l. c.) ein Verfahren ausgearbeitet worden.

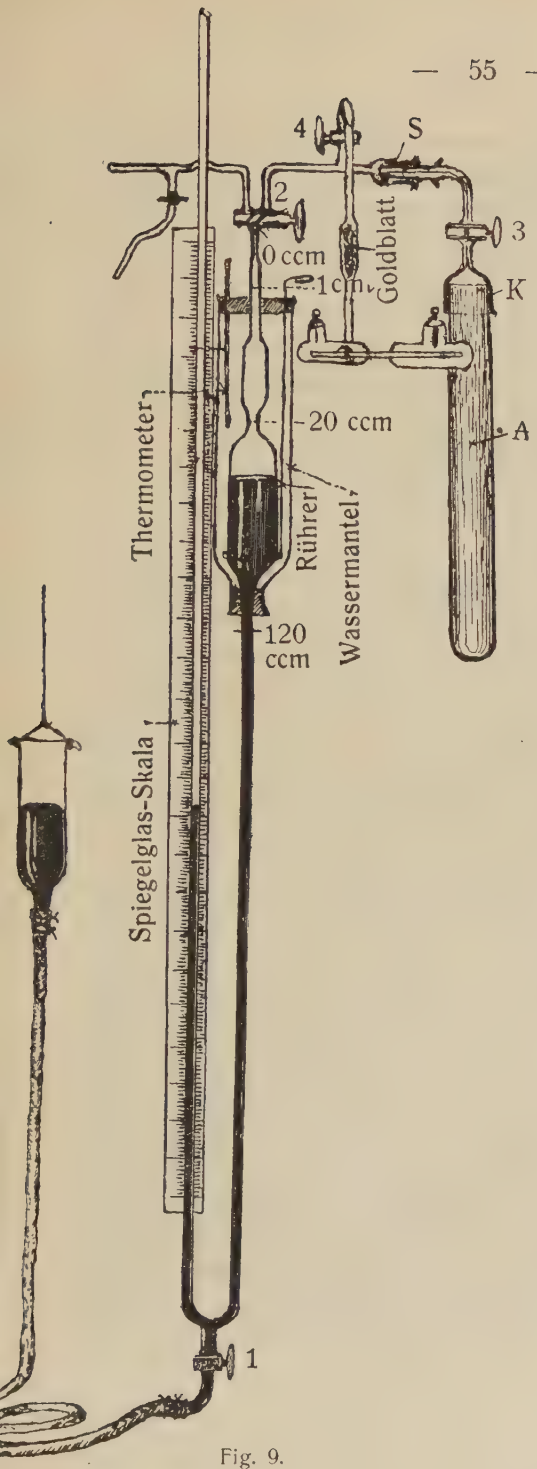


Fig. 9.

hang insbesondere des Heliumgehalts der Erdgase und der Gesteine mit der Radioaktivität derselben haben solche Bestimmungen, wie Czakó in seiner Arbeit (l. c.) ausführt, nicht nur eine einfache gasanalytische Bedeutung, sondern sie können als Grundlage dienen für wichtige Erörterungen kosmogenetischen Charakters.

a) Beschreibung.

Der in Fig. 9 abgebildete Apparat stellt eine besondere Form einer Bürette vor, die als solche mit Niveaurohr und Niveaugefäß (mit Vorrichtung für grobe und feine Höheneinstellung) versehen ist. Die Glasteile sind an einem soliden Holzstativ befestigt, dessen breiter Fuß für genaue Vertikaleinstellung mit Stellschrauben versehen ist. Als Sperrflüssigkeit dient gut gereinigtes und getrocknetes Quecksilber, dessen Zu- und Abfluß zum Hubgefäß durch Hahn 1 zu regeln ist.

Im oberen Teil besitzt die Bürette zwei Erweiterungen, die zur genauen Temperierung mit einem Wassermantel umgeben sind. Die Nullmarke der Kalibrierung befindet sich an dem oben angesetzten Zweiweghahn 2; dann folgt von diesem Nullpunkt aus gezählt die Marke 1 ccm, hierauf an einer verjüngten Stelle zwischen den beiden Erweiterungen die Marke 20 ccm und endlich unterhalb der größeren Erweiterung die Marke 120 ccm. Das sich dann anschließende Rohrstück ist bis zu seiner Vereinigung mit dem Niveaurohr etwa 80 cm lang. Hinter dem Niveaurohr liegt eine Spiegelglasskala, sodaß die Höhen der 3 Volumenmarken: 1, 20 und 120 ccm geeicht werden können, wenn die Bürette zur Atmosphäre geöffnet ist, und daß ferner etwa vorhandene Höhenunterschiede des in der Bürette bei diesen Marken und im Niveaurohr beliebig stehenden Hg = Meniskus festzustellen sind.

Von den 2 Kapillarröhren, die von dem Zweiweghahn 2 ausgehen, dient die eine zur Einfüllung des zu untersuchenden Gases in die Bürette. Diese Zuleitung ist noch zweckmäßig mit einem seitlich angesetzten Hahn ausgestattet, durch welchen sie und etwa sich anschließende Reinigungsapparate (Trockenapparate) zur Entfernung der darin enthaltenen fremden Gase (Luft) evakuiert und ausgespült werden können.

Das andere vom Zweiweghahn 2 ausgehende Kapillarrohr führt nach einer zweimaligen, L-förmigen Biegung zum Absorptionsgefäß A, einem aus schwer schmelzbarem Glase bestehenden Rohr, das durch die Kappe K mit Lack angefügt ist. Kurz oberhalb der Kappe befindet sich noch der Hahn 3 und außerdem ist an einer geeigneten Stelle des horizontalen Teiles der kapillaren Verbindungsröhre der Schliff S eingeschaltet, der wie bei Apparat I die horizontale und vertikale Drehung des Absorptionsgefäßes A gestattet. Zwischen Schliff S und dem Zweiweghahn ist schließlich noch eine Abzweigung mit dem Hahn 4 vorgesehen, die nach einer abwärts gerichteten U-förmigen Biegung zu einem Spektralrohr führt. An einer geeigneten, dazu etwas erweiterten Stelle befindet sich Goldblatt, das Quecksilberdämpfe von der Spektralröhre fernzuhalten hat.

Die Spektralröhre ist von üblicher Bauart und für Längsdurchsicht eingerichtet. Von den Innenelektroden ist die eine aus Platin, die andere aus Aluminium.

Den zur Beobachtung der Röhre dienenden Spektralapparat, sowie die übrigen Vorrichtungen — Stativ, Brenner, Wasserbad usw. — stellt man zweckmäßig auf einen physikalischen Tisch, um diese Gegenstände auf gewünschte Höhen einstellen zu können.

b) Arbeitsweise.

α) Bei nicht reduzierenden Gasgemischen.

Zur genaueren Bestimmung des Edelgasgehaltes der atmosphärischen Luft, des im Handel befindlichen Bombensauerstoffs, also kurz von nicht reduzierenden Gasgemischen, benutzt man bei diesem Apparat II ebenfalls Calciummetall als Absorptionsmittel, das diesmal im unteren Teil des Absorptionsgefäßes A erhitzt wird. Das übrige freie Volumen von A wird durch massive Glasstäbe möglichst verkleinert. Vor dem Einfüllen des zu analysierenden, am besten durch Phosphorpentoxyd getrockneten Gases in die Bürette wird Gefäß A sowie die Spektralröhre evakuiert. Bis auf einen sehr geringen Druck kann dies durch Heben und Senken des Hubgefäßes und geeignetes Drehen des Zweiweghahns 2 mit der Bürette selbst geschehen. Das weitere Evakuieren insbesondere der Spektralröhre bis zum Kathodenvakuum und darüber hinaus wird durch Erhitzen des Calciums erreicht. Dies erfordert bei einem noch nicht benutzten Apparat einige Zeit (etwa 3—4 Stunden), da alle Gase und Dämpfe, die sich an und in den Glaswänden befinden, erst abgegeben und vom Calcium absorbiert sein müssen, Ist dies einmal geschehen, so kann man in sehr viel kürzerer Zeit — etwa in $^1/_4$ Stunde — zum Kathodenvakuum gelangen[1].

Das Erhitzen des Gefäßes A geschieht mit denselben Vorkehrungen, wie schon bei Apparat I, S. 51, geschildert wurde.

[1] Zu berücksichtigen ist natürlich auch die Gasabgabe von frischem Calcium (vgl. S. 34/35).

Nach vollständiger Reinigung der Edelgase und Abkühlen des Absorptionsgefäßes A auf die (zu notierende) Temperatur eines Wasserbades (gleich der des Zimmers) stellt man den Druck fest, den sie — eingeschlossen in Gefäß A, der bezüglichen kapillaren Zuleitung und in dem Teil der Bürette bis zur Marke 1 ccm[1] — ausüben. Man liest an der Spiegelglasskala den Stand des Hg-Meniskus im Niveaurohr ab, wenn der Hahn 2 zum Absorptionsgefäß geöffnet und der Meniskus in der Bürette mit Hilfe des Niveaugefäßes genau auf Marke 1 ccm eingestellt ist. Hierauf treibt man das Quecksilber eben durch den Zweiweghahn, stellt diesen jetzt quer und liest abermals nach Einstellung auf Marke 1 ccm den Stand des Meniskus im Niveaurohr ab. Aus der Differenz der abgelesenen Höhen ergibt sich der Druck den die Edelgase ausübten, da beim zweiten Einstellen anstelle dieses Drucks die torricellische Leere oberhalb der Marke 1 ccm vorhanden war. Bei höheren Drucken stellt man im zweiten Falle zweckmäßig anstatt auf Marke 1, auf 20 ccm ein und verdünnt die etwa (in der Hahnschmiere) zurückgebliebenen Edelgasmengen auf ein größeres Volumen. Dann ist natürlich der Höhenunterschied der Marken 1 und 20 ccm mit in Rechnung zu ziehen.

Nach Feststellung des Drucks bei einer bestimmten Temperatur ist noch der zugehörige Raum zu ermitteln, in dem sie sich befanden, um die vorhandene Menge auf Normalbedingungen reduzieren zu können. Vorher untersucht man sie aber noch spektroskopisch.

Man schließt mit Hilfe des Hahnes 3 eine bestimmte Menge ab und läßt diese durch Hahn 4 in die vollkommen evakuierte Spektralröhre eintreten. Mit der Bürette hat man es in der Hand, die Edelgase unter den verschiedensten Drucken spektroskopisch zu untersuchen, vor allem auch die allmähliche Veränderung des Spektrums — gewissermaßen wie im kinematographischen Bilde — zu verfolgen, wenn man bei gesenktem

[1] Es wäre zweckmäßiger gewesen, zur Verkleinerung dieses letzten Volumens den Apparat mit einer Marke 0,5 ccm zu versehen, um auf diese einstellen zu können.

oder gehobenem Hubgefäß mit Hahn 1 für geeignete Drosselung des Quecksilberab- oder -zuflusses sorgt und so die Druckabnahme bezw. -zunahme der Edelgase im Spektralrohr verlangsamt. Speziell das Argon läßt sich auf diese Weise an dem Übergang seines „roten“ in sein „blaues“ Spektrum und umgekehrt sehr gut erkennen und studieren.

Nach dieser spektralanalytischen Untersuchung erfolgt noch die Bestimmung jenes Raumes, in dem sich die Edelgase befanden. Man nimmt dazu ein angemessenes Quantum Bombenstickstoff[1] in der Bürette ein und füllt damit bei geschlossenem Hahn 4 das Gefäß A etwa bis Atmosphärendruck, stellt den Hg-Meniskus in der Bürette genau auf Marke 1 ccm und hierauf auf Marke 20 ccm ein. Ist der Druck, den der Stickstoff in demselben Raum v, in dem sich früher die gereinigten Edelgase befanden, ausübt gleich p und derjenige in dem hierauf um 19 ccm vergrößerten Raum (v + 19) gleich p_2, so ist nach Boyle-Mariotte:

$$v \cdot p_1 = (v + 19) \cdot p_2 \text{ und } v = \frac{p_2 \cdot 19}{p_1 - p_2},$$

wenn man dafür gesorgt hat, daß die Temperatur der Bürette, d. h. ihres Wassermantels, und die Temperatur des Absorptionsgefäßes, d. h. des Wasserbades, gleich sind. Das auf Normalbedingungen reduzierte Volumen v_r der Edelgase ist dann gleich $\frac{v \cdot p \cdot 273}{760\,(273 + t_a)}$, wenn t_a die Celsiustemperatur bedeutet, bei der sie seiner Zeit in dem Volumen v den Druck p ausübten. War diese Edelgasmenge v_r in dem ebenfalls auf Normalbedingungen reduzierten Gasvolumen V_r vorhanden, so ist der Prozentgehalt x derselben an Edelgasen:

$$x = \frac{100 \cdot v_r}{V_r}$$

Der Apparat ist so eingerichtet, daß obiges Volumen v etwa 15 ccm oder noch weniger beträgt, denn je kleiner dieses

[1] Man könnte auch einfach Luft einnehmen; doch reagiert der Sauerstoff derselben auch bei Zimmertemperatur mit Ca_3N_2 unter Bildung von CaO und Freiwerden von N_2, und man hätte dann zu warten, bis diese Reaktion beendet ist. Sehr preiswert und geeignet ist der Stickstoff der Bayr. Stickstoff-Kohlensäure-Werke, Kitzingen a. M. (vgl. S. 54).

Volumen, um so größer ist natürlich der Druck der jeweilig vorhandenen Edelgasmenge, der damit prozentual um so genauer abgelesen werden kann. Die Genauigkeit des Ablesens läßt sich mit einem Fernrohr noch erhöhen. Mit bloßem Auge wird man auf $\pm {}^1/_{10}$ mm noch ablesen können, was im allgemeinen genügt.

Eine Edelgasbestimmung nach diesem genaueren Verfahren läßt sich in einem Tage — nach Einarbeitung auch in kürzerer Zeit — sehr gut bewerkstelligen.

Bei einer besonderen Versuchsanordnung verfolgte man noch den Vorgang der Reinigung der Edelgase durch Calcium in atmosphärischer Luft. Man schaltete eine kleinere Spektralröhre mit Außenelektroden[1] zwischen dem Schliff S und dem Hahn 3 (Fig. 9) ein, sodaß beim Hin- und Herspülen die Gasmasse vom Absorptionsgefäß A zur Bürette das Spektralrohr zu durchstreichen hatte. Man beobachtete, daß erst bei sehr vorgeschrittener Reinigung das Spektrum des Luftargons auftrat. Zuerst wurden einzelne Linien im Rot, dann einzelne im Violetten wahrgenommen. Die Banden des Stickstoffs wurden mehr und mehr verdrängt, bis schließlich das Argonspektrum mit seinen überaus zahlreichen Linien sichtbar wurde. Bei diesen Versuchen wirkten allerdings Quecksilberdämpfe recht störend, trotzdem auf beiden Seiten der Spektralröhre Goldblatt vorgelegt wurde. Das Quecksilber dominierte stark mit seinen Linien im Spektrum und verlieh der Röhre allem Anscheine nach eine besondere Leuchtfarbe, denn sie strahlte ein helles weißes, etwas blaustichiges Licht aus. Besonders bei höheren Drucken (30—40 mm) war dann das Argon nur mit einer bestimmten Anzahl von Linien im Spektrum vertreten, während bei niedrigen Drucken, etwa unter 1 mm, sich die Zahl der Linien vermehrte, wobei zwar die Quecksilberlinien noch deutlich sichtbar, aber etwas lichtschwächer wurden. Diese beobachtete man auch dann noch, als man die Spektralröhre mit Außenelektroden durch eine solche mit Innenelektroden aus Aluminium ersetzte. Auch die weiße

[1] Mit solchen von elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer (siehe den Katalog von Götze, Leipzig, Nürnberger Straße).

Farbe des Lichtes der Röhre beim Betriebe blieb erhalten und die sogenannten „roten“ und „blauen“ Spektren des Argons waren nicht mehr herstellbar.

Da Eder und Valenta (Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1905) bei dem von ihnen entdeckten, sogenannten „weißen“ Argonspektrum Ähnliches beobachteten, vermutet Verfasser, daß dieses — auch von Rydberg und Kaiser[1] angezweifelte — „weiße“ Argonspektrum ebenfalls auf Anwesenheit von Quecksilberspuren zurückzuführen sei, zumal die Autoren auch gelegentlich von Hg-Linien bei ihren Untersuchungen berichten.

Analysen-Beispiele.

Tabelle VIII.

V: eingenommenes Gasvolumen in ccm;
t_B: seine Temperatur in der Bürette;
P_r: der zugehörige Druck (in mm Hg von 0°);
V_r: auf Normalbedingungen reduziertes V.

v: Volumen der Edelgase;
t_A: ihre Temperatur in v (Absorptionsgefäß);
p: ihr zugehöriger Druck in mm Hg;
v_r: auf Normalbedingungen reduziertes v;
Vol.-%: Edelgasgehalt in Volumprozenten.

Nr.	Art des Gases	V	t_B	P_r	V_r	v	t_A	p	v_r	Vol.-%
1	Luft	120,0	14,3	755,6	113,67	13,820	15,0	62,20	1,0722	0,943
2	Luft	120,0	14,4	743,8	111,55	14,069	15,5	59,74	1,0465	0,938
3	Luft	120,2	12,4	733,5	110,96	24,15	14,6	34,41	1,0379	0,935
4	Bomben-stickstoff	201,45	18,2	738,0	183,40	17,35	17,0	99,0	2,1276	1,160
5	Bomben-sauerstoff	101,45	17,8	749,0	93,86	15,95	18,0	75,0	1,4762	1,572
6	Reiner Stickstoff nach v. Knorre	201,45 + 201,45	—	—	—	—	—	0,0	—	0,000

[1] Siehe dessen Spektroskopie, 1910, V, S. 65.

Zu den Analysen Nr. 1—3 wurde Zimmerluft genommen, die durch Ätzkali und Phosphorpentoxyd von CO_2 und Feuchtigkeit befreit wurde. — Der zur Analyse Nr. 4 benutzte Bombenstickstoff ist derselbe, der schon mit dem technischen Apparat I analysiert worden ist (vgl. S. 54). — Auffällig ist der hohe Prozentgehalt des Bombensauerstoffs an Edelgasen bei Analyse Nr. 5. Danach muß er nach dem Linde'schen Verfahren aus der Luft hergestellt worden sein. — Nr. 6 ist noch eine Analyse des nach v. Knorre (l. c.) hergestellten, edelgasfreien Stickstoffs, bei der das insgesamt eingenommene Volumen rund 403 ccm betrug.

β) Bei reduzierenden Gasgemischen.

Die Arbeitsweise zur Bestimmung des Edelgasgehalts reduzierender Gase ist dieselbe wie bei nicht reduzierenden Gemischen, nur daß man neben dem metallischen Calcium zur schnelleren Absorption von CH_4, CO, CO_2 usw. auch Calciumnitrid als Absorptionsmittel benutzt (vgl. S. 46). Das Calciumnitrid ist nach früherem leicht aus dem kompakten Metall durch Erhitzen in Stickstoff auf 400—500° herzustellen. Man bringt es als kleinere Stücke zusammen mit einem Calciumstück in den unteren Teil des Absorptionsgefäßes A, oder auch stellt es in ihm selbst her und fügt nachträglich ein Calciumstück hinzu.

Als Stichprobe für die allgemeine Verwendbarkeit dieses Verfahrens wurden einige Edelgasbestimmungen des Leipziger Leuchtgases vorgenommen, da in ihm wohl alle Gase enthalten sein dürften, die etwa noch in anderen reduzierenden Gasgemischen: Erdgasen, Grubengasen, Quellengasen usw. vorkommen könnten und zur Isolierung ihrer Edelgase durch obige Absorptionsmittel zu entfernen wären.

Tabelle IX[1].

Edelgasgehalt (Argon) des Leipziger Leuchtgases.

Nr.	Datum	V	t_B	P_r	V_r	v	t_A	p	v_r	Vol.-%	Spektrum
1	27. 11. 14	120,0	16,0	752,3	112,21	13,16	17,1	7,5	0,12223	0,1115	Argon
2	6. 1. 15	120,2	16,4	742,7	110,77	20,68	13,2	0,4	0,01038	0,0094	„
3	1 5. 15	120,2	16,6	749,0	111,7	22,6	16,9	8,3	0,02324	0,2082	„

[1] In dieser Tabelle bedeuten die Buchstaben über den Spalten wieder dasselbe wie bei Tabelle VIII, S. 61.

Die in Tabelle IX zusammengestellten Analysen zeigen, daß der Prozentsatz des Leipziger Leuchtgases an Edelgasen im Laufe der Zeit erheblich schwankt. Die spektroskopische Untersuchung ergab bei allen 3 Analysen Argon, das an seinem „blauen" und „roten" Spektrum zu identifizieren war. Bei längerem Betriebe der Röhre traten meistens auch Wasserstofflinien auf, was darauf zurückgeführt werden darf, daß die Elektroden den Wasserstoff, den sie im Kathodenvakuum zurückbehalten, in der Argonatmosphäre dennoch abgeben.

Auf Grund dieser Analysen darf man annehmen, daß das Argon im Leuchtgas aus der zu seiner Fabrikation verwendeten Kohle stammen muß, die dieses Gas entweder an und für sich enthielt oder es beim Lagern aus der Luft absorbiert hat. Denn wäre das Argon mit den übrigen Bestandteilen der Luft (mit Stickstoff) erst nachträglich hinzugekommen, vielleicht in der Weise, daß bei der Füllung und Entleerung der Retorten in der Fabrik Luft eindrang, so müßten den Schwankungen des Argongehalts des Leuchtgases analoge Schwankungen seines Stickstoffgehalts entsprechen. Es müßte dann bei Analyse Nr. 1 rund 8%, bei Nr. 2 etwa 1% und bei Nr. 3 ungefähr 20% Stickstoff im Leuchtgas vorhanden gewesen sein, da 0,011% Argon ungefähr 1% Luftstickstoff entspricht. Nach den Mitteilungen der Gasfabrik soll aber der Stickstoffgehalt nur zwischen 1 und 3 Volumprozent schwanken.

γ) Bei Mineralien und Gesteinen.

Um Apparat II mit Vorteil auch zur Bestimmung der Edelgase, die in Mineralien und Gesteinen eingeschlossen sind, benutzen zu können, arbeitet man am besten nach einem bisher nicht üblichen Verfahren, nach dem die inerten Gase in Gefäß A leicht quantitativ aus diesen festen Substanzen ausgetrieben, gereinigt, volumetrisch bestimmt und spektroskopisch untersucht werden[1].

[1] Vgl. in Bezug auf frühere Verfahren z. B. A. Sieverts und E. Bergner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 2577 (1912).

Man pulverisiert das Mineral oder Gestein und vermischt davon eine abgewogene Menge mit Magnesiumpulver. Das Gemisch tut man entweder direkt oder wohl besser in einem besonderen kleinen Röhrchen in den unteren Teil des Absorptionsgefäßes A (Fig. 9).

Für die spätere spektroskopische Untersuchung des aus dem Mineral ausgetriebenen Edelgases hat man vorher dieses Gefäß A und vor allem die Spektralröhre zu evakuieren. Um auch in diesem Falle die Quecksilberpumpe, die vielleicht nicht immer zur Hand sein dürfte, zu umgehen, verfährt man so, daß man die Teile dieses Apparates wie früher mit Bürette und Calcium bis auf Kathodenvakuum evakuiert, den Hahn 4 zur Spektralröhre abschließt, jetzt wieder in A Luft eintreten läßt, hierauf zu dem zum Evakuieren benutzten Calciumstück das Röhrchen mit dem gepulverten Mineral und Magnesium hinzufügt und mit der Bürette jetzt soweit als möglich die Luft wieder aus A abpumpt. Dies ist etwa bis auf 1 mm leicht zu bewerkstelligen. Der Edelgasgehalt der dann noch zurückbleibenden Luft kommt praktisch nicht mehr in Frage.

Nach diesen Vorbereitungen erhitzt man langsam das Mineral + Magnesium und das Calciumstück auf etwa 500—600° mittels Bunsenbrenner, wobei das Mineral eine vollständige Zersetzung (Reduktion) erleidet und die Gase, die in ihm eingeschlossen sind, mit solchen, die etwa noch im Magnesium vorhanden waren, ausgetrieben werden. Man kann daher bei der Bürette, die zu gleicher Zeit als Manometer dienen kann, eine starke Druckzunahme in A beobachten. Doch macht sich nach Erreichung der Temperaturen von etwa 400—500° auch die Reinigung der Edelgase durch Calcium von anderen Gasen bemerkbar, indem wieder eine Druckabnahme stattfindet. Zur vollständigen Abgabe und Reinigung der inerten Gase erhitzt man etwa 4—5 Stunden oder länger unter gelegentlichem Hin- und Herspülen der Gasmasse von Gefäß A zur Bürette.

Die vom Mineral abgegebene Edelgasmenge (ccm von 0°, 760 mm) bestimmt man in derselben Weise, wie auf S. 57 schon geschildert wurde.

Als Stichprobe für die Brauchbarkeit des vorliegenden Verfahrens wurde der Heliumgehalt desselben Cleveïts bestimmt, der darauf hin schon von A. Sieverts und E. Bergner (l. c.) analysiert worden ist. Man fand, daß in 1 g Substanz 7,16 ccm reines Helium (0°, 760 mm) vorhanden waren, während die erwähnten Autoren pro 1 g 8,1 ccm Rohhelium ermittelten. Es darf angenommen werden, daß diese 8,1 ccm Rohhelium obigen 7,16 ccm Reinhelium entsprechen, und daß das erhaltene Resultat hinreichend mit dem früheren übereinstimmt.

Bei der Uutersuchung von Mineralien, die Feuchtigkeit in nicht unbedeutender Menge enthalten, tut man gut, in dem Apsorptionsgefäß A einen der zur Verringerung des freien Volumens dienenden Glasstäbe durch ein Röhrchen mit Phosphorpentoxyd zu ersetzen.

Tabelle X[1].
Cleveït von Kahlbaum bezogen.

Abgewogene Menge	v	t_A	p	v_r	v_r in 1 g	Spektrum
1,0123 g	14,65	16,1	398,5	7,25	7,16	Helium

[1] Die Buchstaben über den Spalten bedeuten wieder dasselbe wie in Tabelle VIII auf S. 61.

Zusammenfassung.

I. Teil.

a) Calcium und Stickstoff.

In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur absorbierte Calciummetall mit größerer Geschwindigkeit Stickstoff im flüssigen Zustande. Aber im Gegensatz zu der in der Literatur verbreiteten Ansicht, daß die Absorptionsfähigkeit dieses Metalls im festen Aggregatzustande im wesentlichen abhinge von der Größe seiner Oberfläche (Verteilung), wurde festgestellt, daß diese Eigenschaft auch dem kompakten Metall eigen ist. Der Grad der Aktivität wird bestimmt durch die strukturellen (und mechanischen) Eigenschaften desselben:

§ 1. Umgeschmolzenes und entweder langsam abgekühltes oder von 900—1000° abgeschrecktes, auf der Bruchfläche grobkristallinisch erscheinendes Calcium besaß im festen, kompakten Zustande eine große Absorptionsfähigkeit für Stickstoff. Die Bruchfestigkeit dieses Calciums war eine sehr geringe.

§ 2. Umgeschmolzenes und hierauf von einer Temperatur 840° kurz oberhalb seines Schmelzpunktes (810°) abgeschrecktes, feinkristallinisches Metall besaß im festen Zustande überhaupt keine oder nur sehr geringe Absorptionsfähigkeit für Stickstoff. Es besaß eine große Bruchfestigkeit und war so zäh, daß die Herstellung einer Bruchfläche schwierig war.

§ 3. Andererseits war auch das künstlich hergestellte, hochgradig aktive und grobkristallinische Metall durch intensive mechanische Bearbeitung, z. B. durch Überführung in Bohrspäne, in inaktives Material zu verwandeln.

§ 4. Probestücke des Handelscalciums absorbierten Stickstoff meist auch im festen Zustande mit größerer Geschwindigkeit. Doch wurden bei einigen sowohl völlige Passivität als auch die verschiedensten Abstufungen von Aktivität beobachtet. In Bezug auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des festen Metalls von der Temperatur und der Dicke der Nitridschicht wurden bei Stücken von etwa mittlerer Aktivität besonders ungewöhnliche Erscheinungen beobachtet. Die Geschwindigkeit der Absorption hatte nämlich ein Optimum zwischen 300° und 650° und zwar bei etwa 440°. In diesem Temperaturgebiet ließen sich daher solche Stücke sehr schnell und auch quantitativ in Nitrid überführen. Das blanke Metall zeigte in diesem Gebiet anfangs geringe Aktivität, die aber mit dicker werdender Nitridschicht stark zunahm. Eigentümlicherweise wurde in dem höher liegenden Temperaturintervall 650 800° die Absorptionsgeschwindigkeit praktisch gleich Null. Hier bedeckte sich das Metall nur oberflächlich mit einer Nitridschicht, die das Calcium nur in diesem Gebiet (650 — 800°), nach Abkühlung aber nicht im Gebiet 300 650° vor der Einwirkung des Stickstoffs schützen konnte.

§ 5. Beim Vergleich der Strukturen des Metalls und des aus ihm hergestellten Nitrids ergab sich, daß die Größe und Form der Kristallite und vielleicht auch die Anordnung der kleinsten Teilchen im Raumgitter völlig übereinstimmten. So konnte auch die Struktur von solchen Probestücken des Metalls, bei denen sich infolge Duktilität Bruchflächen nicht herstellen ließen, aus der identischen Struktur des aus ihnen hergestellten Nitrids erschlossen werden. Es ergab sich dabei die allgemeine Regel, daß das Calcium im festen Zustande um so reaktionsfähiger gegenüber Stickstoff ist, je grobkristallinischer seine eigene und die damit übereinstimmende Struktur des Nitrids erscheint.

§ 6. Unter sonst gleichen Bedingungen war die Geschwindigkeit der Absorption $\left(= \frac{dx}{dt}\right)$ noch abhängig vom

Druck des Stickstoffs (= p), deren Beziehung wiederzugeben ist durch die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot p^{1,31}.$$

K bedeutet eine Konstante, deren Wert bestimmt ist durch die Versuchstemperatur und die strukturellen Eigenschaften des verwendeten Calciums, sowie durch dessen Menge und durch die Dicke der Nitridschicht.

§ 7. Die bei verschiedenen Calciumproben erhaltenen Abkühlungskurven besaßen außer bei der Erstarrungstemperatur des Metalls keine Haltepunkte. Wenn trotzdem polymorphe Arten beim Calcium vorliegen sollten, so kann deren Umwandlungswärme nur sehr klein sein. Für die Erklärung der Aktivitäts- und Inaktivitätserscheinungen kommen auch Verunreinigungen des Calciums kaum in Frage, da solche sowohl in aktiven wie inaktiven Stücken in denselben Mengen (0,6 %) vorhanden waren. Auch die gewöhnlichen Verunreinigungen des Stickstoffs haben keinen Einfluß. Es scheinen vielmehr für das Zustandekommen der N_2-Bindung an festes Calcium noch andere, bisher nicht erkannte Faktoren in Frage zu kommen, worauf auch die grüne Lumineszenzerscheinung hindeuten mag, die während der Absorption des Stickstoffs unterhalb dunkler Rotglut (400°) beobachtet wurde.

b) Calcium und Wasserstoff.

Die in der Literatur sich findenden Widersprüche über die Absorptionsfähigkeit des festen Calciums für Wasserstoff erklären sich ebenfalls damit, daß diese Eigenschaft des Metalls abhängig ist von seiner strukturellen Beschaffenheit:

§ 1. Das umgeschmolzene, grobkristallinische Calcium nahm Wasserstoff schon bei Zimmertemperatur auf. Die Geschwindigkeit stieg mit steigender Temperatur ziemlich gleichförmig an.

§ 2. Bei feinkristallinischem Metall wurde zwar keine völlige Inaktivität beobachtet; doch war dessen Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff bei entsprechenden Temperaturen bei weitem geringer. Auch durch die oben erwähnte mecha-

nische Bearbeitung des Metalls ließ sich gegenüber diesem Gase keine Inaktivität herstellen.

§ 3. Diejenigen Proben des Handelscalciums, die mit einem Optimum zwischen 300—650° besonders aktiv gegen Stickstoff waren, absorbierten Wasserstoff gut zwischen 150—300° und von etwa 600° aufwärts. Oberhalb 800° (Fp.) wuchs die Geschwindigkeit bei allen Calciumproben sprunghaft zu größeren Werten an.

§ 4. Analog der Nitridschicht übte auch die Hydridschicht einen begünstigenden Einfluß auf die Geschwindigkeit aus. Die Struktur des Metalls blieb beim Übergang in Hydrid ebenfalls erhalten.

§ 5. Zwischen Geschwindigkeit der Absorption $\left(=\frac{dx}{dt}\right)$ und Druck des Wasserstoffs (= p) besteht die einfache Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot p,$$

wenn K wieder eine Konstante bedeutet, deren Wert bestimmt ist durch die Temperatur, durch die Struktur des Calciums, sowie durch die vorhandene annähernd konstante Menge desselben und die Dicke der Hydridschicht.

c) Calciumnitrid und Wasserstoff.

Beim System $Ca_3N_2 - H_2$ wurde unterhalb 600° der umkehrbare Vorgang beobachtet:

$$Ca_3N_2H_2 + H_2 \rightleftarrows Ca_3N_2H_4.$$

Die Tensionsdrucke sind abhängig von der Temperatur und dem Mischungsverhältnis der Körper $Ca_3N_2H_2$ und $Ca_3N_2H_4$, die wahrscheinlich feste Lösungen miteinander bilden. Reines $Ca_3N_2H_2$ hat bei 600° noch keinen meßbaren Dissoziationsdruck.

Außer Wasserstoff kann Calciumnitrid noch viele andere Gase absorbieren, z. B. CO, CO_2 und CH_4. Bei der Absorption bleibt der Stickstoff gebunden. Die entstehenden schwarzen Substanzen zersetzen sich mit Wasser und Mineralsäuren unter Kohlenstoffabscheidung und Gasentwicklung. Ihre Konstitution ist noch nicht geklärt.

II. Teil.

Unter Benutzung von „aktivem“ Calciummetall und Calciumnitrid als Absorptionsmittel wurden

Methoden zur volumetrischen Bestimmung der Edelgase

ausgearbeitet:

§ 1. Nach einem besonders schnell arbeitenden und für die Technik geeigneten Verfahren (Apparat I) wird der Prozentgehalt der Edelgase (Argon) in einem Gasgemisch aus den Drucken ermittelt, die einerseits von den zu analysierenden Gemischen, andererseits von den aus ihnen isolierten Edelgasen in einem (annähernd) konstanten Volumen ausgeübt werden, nach der Gleichung:

$$\text{Prozentgehalt} = \frac{\text{Enddruck} \times 100}{\text{Anfangsdruck}}.$$

§ 2. Nach einem anderen, etwas komplizierten Verfahren (Apparat II) sind die Edelgase nicht allein in allen möglichen Gasen, sondern auch in Mineralien und Gesteinen sehr genau und bequem bestimmbar. Zugleich lassen sie sich spektroskopisch untersuchen.

Vita.

Ich, Richard Brandt, ev.-lutherisch, bin geboren am 1. August 1890 in Halstenbek (Holstein), besuchte zunächst die Schule meines Heimatortes und hierauf die Ober-Realschule zu Altona-Ottensen. Nach bestandener Reifeprüfung studierte ich Naturwissenschaften auf den Universitäten Kiel, Berlin, München, Göttingen und Leipzig. Ich hörte u. a. Vorlesungen über Experimentalchemie bei C. Harries-Kiel, über Experimentalphysik bei Röntgen-München, über theoretische Chemie bei W. Nernst-Berlin und G. Tammann-Göttingen und über Mineralogie und Kristallographie bei F. Rinne-Leipzig. Die Praktika in der Chemie absolvierte ich vor allem unter der Leitung von H. Biltz-Kiel und O. Wallach-Göttingen.